

Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an Monoschichten geladener Amphiphile

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr.rer.nat.)
genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von

Dipl.-Chem. Martin Schnitter
geboren am 19.06.1973
in Hannover

(2004)

1. Referentin oder Referent: Prof. Dr. H. Menzel

2. Referentin oder Referent: Prof. Dr. J. Klein

eingereicht am: 25.08.2003

mündliche Prüfung (Disputation) am: 20.11.2003

(Druckjahr 2004)

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

M.Schnitter, J. Engelking, A. Heise, R.D. Miller, H. Menzel; *“Adsorption of linear and star-shaped polyacrylic acid to model surfaces formed by amphiphiles at the air/water interface”* Macromol. Chem. Phys. **201**, 1504 (2000).

M.Schnitter, J. Engelking, H. Menzel; *“Methods to monitor the polyelectrolyte adsorption employing monolayers of ionic amphiphiles as model surfaces”* Coll. Surf. A **198**, 187 (2002).

Tagungsbeiträge

M.Schnitter, J. Engelking, H. Menzel; *“Model systems to monitor the adsorption of polyelectrolytes to charged surfaces”* (Poster) Polyelectrolytes 2000, Les Diablerets/Switzerland (2000).

M.Schnitter, J. Engelking, A. Heise, R.D. Miller, H. Menzel; *“Adsorption of linear and star-shaped polyacrylic acid to model surfaces formed by amphiphiles at the air/water interface”* (Poster) LB9 – 9th International Conference on Organized Films, Potsdam/Germany (2000).

M.Schnitter, J. Engelking, H. Menzel; *„Polyelectrolytes at charged surfaces“*(Poster) Makromolekulares Kolloquium, Freiburg/Germany (2001).

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1999 bis August 2003 unter der Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel angefertigt. Ihm möchte ich für die Überlassung des interessanten Themas, die ständige Diskussionsbereitschaft, seine Unterstützung und ganz besonders für das angenehme Klima, das er in der Arbeitsgruppe geschaffen hat, danken.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Joachim Klein für die Übernahme des Korreferats, besonders für seine kurzfristige Bereitschaft dies zu tun.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Joachim Engelking für die Einführung in das Arbeitsfeld der Monoschichten. Darüber hinaus möchte ich ihm und Herrn Volker Börger für die gute Zusammenarbeit und ihre ständige Hilfsbereitschaft danken.

Herrn Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben danke ich für seine Gesprächsbereitschaft und die Möglichkeiten, die er im Institut für Makromolekulare Chemie in Hannover geschaffen hat.

Frau Katja Peterkord und Frau Kerstin Janze danke ich für die Unterstützung im Labor und bei zahlreichen Messungen.

Frau Nina Griep-Raming und Herrn Olaf Helmecke möchte ich für die Unterstützung bei der Korrektur des Manuskripts danken.

Ich danke allen Mitarbeiter des Instituts für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover und des Instituts für Technische Chemie der TU Braunschweig für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

Für die zu Verfügung gestellten Polyelektrolyte danke ich Frau Prof. Dr. Christiane Wandrey (PVBAC), Frau Dr. Dagmar Ulbrich (PPPS), sowie den Herren Dr. Matthias Wittemann und Prof. Dr. Matthias Rehahn (PPPN).

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG.....	1
2	AUFGABENSTELLUNG.....	4
3	GRUNDLAGEN	5
3.1	POLYELEKTROLYTE	5
3.1.1	<i>Polyelektrolyte in wäßriger Lösung</i>	<i>5</i>
3.1.2	<i>Kettensteife Polyelektrolyte</i>	<i>7</i>
3.1.3	<i>„Sphärische“ Polyelektrolyte.....</i>	<i>8</i>
3.2	POLYELEKTROLYTADSORPTION	9
3.2.1	<i>Adsorption von ungeladenen Polymeren an Oberflächen.....</i>	<i>9</i>
3.2.2	<i>Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Oberflächen.....</i>	<i>10</i>
3.2.3	<i>Dynamische Prozesse bei der Polyelektrolytadsorption</i>	<i>14</i>
3.3	AMPHIPHILE	17
3.4	AMPHIPHIL/POLYELEKTROLYT-KOMPLEXE.....	18
3.4.1	<i>Die Luft/Wasser-Grenzfläche</i>	<i>19</i>
3.4.2	<i>Polyelektrolyte an der Luft/Wasser-Grenzfläche</i>	<i>20</i>
3.4.3	<i>Monoschichten schwerlöslicher Amphiphile.....</i>	<i>20</i>
3.4.4	<i>In situ-Komplexe.....</i>	<i>23</i>
4	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	27
4.1	UNTERSUCHUNG VON MONOSCHICHTEN AN DER LUFT/WASSER-GRENZE	27
4.1.1	<i>Schub-Flächen-Isothermen.....</i>	<i>27</i>
4.1.2	<i>BREWSTER-Winkel-Mikroskopie</i>	<i>29</i>
4.1.3	<i>UV/Vis-Spektroskopie an der Luft/Wasser-Grenzfläche</i>	<i>32</i>
5	MATERIALIEN UND SYNTHESEN	36
5.1	AUSWAHL DER POLYELEKTROLYTE.....	36
5.1.1	<i>Steckbriefe der untersuchten Polyelektrolyte</i>	<i>37</i>
5.2	AUSWAHL DER AMPHIPHILE	39
5.3	SYNTHESEN	40
5.3.1	<i>Die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)</i>	<i>40</i>
5.3.2	<i>Darstellung der Initiatoren.....</i>	<i>43</i>
5.3.3	<i>Darstellung der Liganden.....</i>	<i>45</i>
5.3.4	<i>Darstellung der Polyacrylsäuren</i>	<i>46</i>
5.3.5	<i>Darstellung der quartärnisierten Vinylpyridine.....</i>	<i>47</i>
6	UNTERSUCHUNG VON <i>IN SITU</i>-KOMPLEXEN	49

6.1	<i>IN SITU</i> -KOMPLEXE MIT POLYACRYLSÄURE	49
6.1.1	<i>Monoschichtverhalten</i>	49
6.2	<i>IN SITU</i> -KOMPLEXE MIT QUARTÄRNISIERTEM POLY(4-VINYLPYRIDIN)	58
6.2.1	<i>Monoschichtverhalten</i>	58
6.3	<i>IN SITU</i> -KOMPLEXE MIT PDADMAC, PVBAC UND PPPN	61
6.3.1	<i>Monoschichtverhalten</i>	61
6.4	VERGLEICH AUSGEWÄHLTER KOMPLEXMONOSCHICHTEN	64
6.5	ZUSAMMENFASSUNG	67
7	UNTERSUCHUNG DER POLYELEKTROLYTADSORPTION	69
7.1	UNTERSUCHUNG DER OBERFLÄCHENDRUCKÄNDERUNG	71
7.1.1	<i>Adsorption von Polyacrylsäuren an DODA</i>	71
7.1.2	<i>Adsorption von quartärnisierten Vinylpyridinen an DMPA</i>	80
7.1.3	<i>Adsorption weiterer Polyelektrolyte an DMPA-Monoschichten</i>	87
7.1.4	<i>Ansatz zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung bei der Adsorption flexibelkettiger Polyelektrolyte</i>	91
7.1.5	<i>Zusammenfassung der Verfolgung der Adsorption über die Oberflächendruckänderung</i>	94
7.2	UNTERSUCHUNG DER ÄNDERUNG DER BREWSTER-WINKEL-HELLIGKEIT	96
7.3	UNTERSUCHUNG DER ÄNDERUNG DER UV/VIS-REFLEKTIVITÄT	100
7.4	ZUSAMMENFASSUNG DER POLYELEKTROLYTADSORPTION AN MONOSCHICHTEN.....	105
7.5	AUSBLICK ZUR POLYELEKTROLYTADSORPTION AN MONOSCHICHTEN	106
8	ZUSAMMENFASSUNG.....	108
9	EXPERIMENTELLER TEIL	111
9.1	VERWENDETE CHEMIKALIEN	111
9.1.1	<i>Lösungsmittel</i>	111
9.1.2	<i>Chemikalien zur Synthese</i>	111
9.2	SYNTHESEN	113
9.2.1	<i>Synthese der Liganden</i>	113
9.2.2	<i>Synthese der Initiatoren</i>	115
9.2.3	<i>Polymerisationen</i>	123
9.3	VERWENDETE GERÄTE	127
10	LITERATURVERZEICHNIS.....	132
11	VERZEICHNIS DER VERWENDETEN AMPHIPHILE, POLYELEKTROLYTE UND INITIATOREN.....	142

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Symbole

A	Fläche
A_0	extrapolierter Platzbedarf pro Molekül (Schub-Flächen-Isothermen)
A_c	Platzbedarf pro Molekül am Kollapsdruck (Schub-Flächen-Isothermen)
ATRP	<i>atom transfer radical polymerization</i>
BAM	BREWSTER-Winkel-Mikroskopie
d	Schichtdicke
DMPA	Dimyristoylphosphatidsäure
DODA	Diocadecyldimethylammoniumbromid
DCM	Dichlormethan
e	Elementarladung
FT-IR	Fouriertransformation- Infrarot (Spektroskopie)
GPC	Gelpermeationschromatographie
I	Ionenstärke
k	BOLTZMANN-Konstante
l_B	BJERRUM-Länge
LB	LANGMUIR-BLODGETT
n_i	Brechungsindex (der Komponente i)
PAS	Polyacrylsäure
PDADMAC	Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)
PVBAC	Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid)
PSS	Poly(styrolsulfonat)
q	Persistenzlänge
q_p	Anteil der ungeladenen Kette an der Persistenzlänge
q_{el}	elektrostatischer Anteil der Persistenzlänge
Q_n PVP	quartärniertes Poly(4-vinylpyridin)
R	Reflektivität
t	Zeit
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultraviolett/Visible (Spektroskopie)
α	Ladungsdichte (am Polymer)
α_B	BREWSTER-Winkel

χ	FLORY-HUGGINS-Parameter
χ_s	Sorptionsparameter (Polymeradsorption)
$\Delta\pi$	Änderung des Oberflächendrucks
γ	Oberflächenspannung
κ	DEBEYE-Länge
λ	Wellenlänge
π	Oberflächendruck
π_c	Kollapsdruck
ρ	Dichte
θ	Winkel
σ_0	Ladungsdichte (an einer Wand)

1 Einleitung

Polyelektrolyte, Makromoleküle, die in ihren Wiederholungseinheiten Ladungen tragen, sind in Natur und Technik weit verbreitet und werden für viele Anwendungen eingesetzt^[1]. Das prominenteste Beispiel für einen natürlichen Polyelektrolyten ist die DNA mit ihren Nukleinsäurebausteinen. In biologischen Prozessen, z.B. der Koagulation von Blut, spielen ampholytische Polyelektrolyte wie Proteine eine Rolle. In das tägliche Leben haben andere natürliche Polyelektrolyte wie die Carrageenane Einzug gehalten, die als Verdickungsmittel Anwendung finden. Aber auch technische Polyelektrolyte sind aus alltäglichen Anwendungen kaum noch wegzudenken (vgl. Abbildung 1-1), z.B. als Superabsorber in Windeln, als Flockungsmittel in der Abwasserbehandlung oder als Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung. Aufgrund elektrostatischer Anziehung besitzen Polyelektrolyte eine hohe Affinität zu entgegengesetzt geladenen Oberflächen und eignen sich zur Beschichtung und Modifizierung von vielen verschiedenen Materialoberflächen. So werden Polyelektrolytbeschichtungen genutzt, um eine elektrostatische Aufladung von Werkstoffoberflächen zu verhindern, um Materialien vor Umwelteinflüssen zu schützen, um die Durchlässigkeit von Membranen zu modifizieren, oder um die Oberflächeneigenschaften gezielt zu verändern. In der Medizin läßt sich auf diese Weise die Verträglichkeit von Implantaten mit dem Gewebe verbessern.

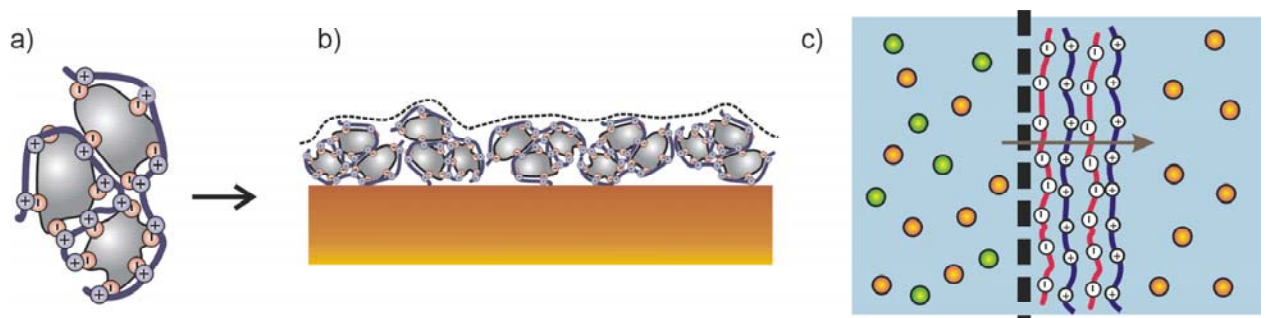


Abbildung 1-1: Anwendungsbeispiele für Polyelektrolyte: a) Flockung von Partikeln mit Hilfe von Polyelektrolyten b) Beschichtung von Oberflächen mit Polyelektrolyt-Aggregaten c) Modifizierung einer Membran mit Polyelektrolyt-Multischichten

Der Prozeß, der hinter vielen dieser Anwendungen steckt, ist das Phänomen der Polyelektrolytadsorption, d.h., die Anlagerung eines geladenen Makromoleküls an eine entgegengesetzt geladene Grenzfläche. Aufgrund ihrer Komplexität ist die Polyelektrolytadsorption bislang nur

unzureichend verstanden. Dies macht die Suche nach geeigneten Modellsystemen mit klar definierten Strukturen notwendig, in denen die Einflußparameter variabel und systematisch untersucht werden können.

Geladene Amphiphile, wie Fettsäuren oder Lipide, bilden an der Luft/Wasser-Grenzfläche monomolekulare Schichten aus, die sich als Modellsystem für eine geladene Oberfläche eignen, da Einflußgrößen auf diese Systeme wie Molekül- und Ladungsdichte, sowie die Art des Mediums in definierter Weise variiert werden können^[2]. Elektrostatische Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten führen zu einer Anlagerung an diese Monoschicht. Diese Methode wurde u.a. dazu genutzt, um Amphiphilmonoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche zu stabilisieren^[3]. Auf diese Weise konnten neue Materialien mit interessanten Eigenschaften hergestellt werden, wie ein LB-Film mit pH-Wert gesteuerter Permeabilität für Ionen^[4] oder biologisch aktive Filtermembranen für Karzinogene^[5]. Bei der Anlagerung eines entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten erfährt eine Monoschicht eine meßbare, strukturelle Veränderung (vgl. Abbildung 1-2), die sich unter anderem in veränderter Stabilität, Platzbedarf und Phasenverhalten der Amphiphile äußern kann^[6-8].

Amphiphilmonoschicht

Amphiphil/Komplex-Monoschicht

Meßgröße $X = X_0$

Meßgröße $X = X_0 + \Delta X$

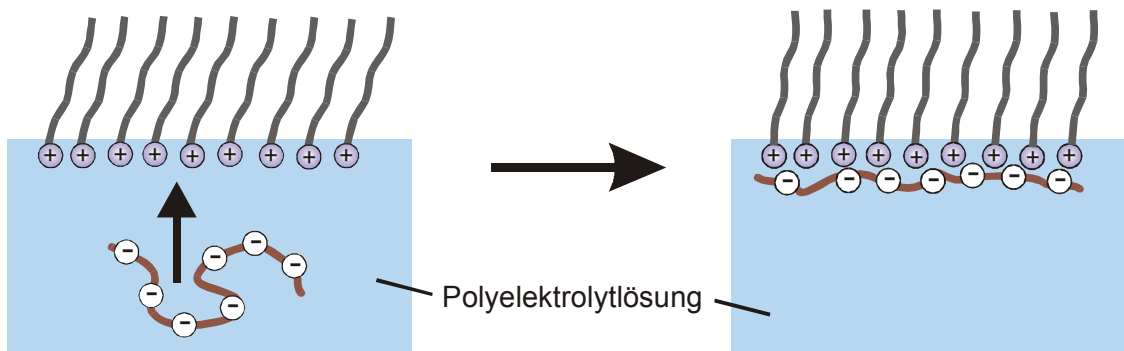


Abbildung 1-2: Monoschichten geladener Amphiphile an der Luft/Wasser-Grenzfläche als Modelloberflächen: Die Polyelektrolytanlagerung führt zu einer Änderung der Meßgröße X

Diese strukturelle Veränderung kann mit verschiedenen Methoden detektiert werden. Auf diese Weise läßt sich die Polyelektrolytadsorption verfolgen. Dabei muß allerdings unterschieden werden zwischen Methoden, die die Adsorption indirekt messen, d.h. über eine durch die Adsorption hervorgerufene Änderung der Monoschichteigenschaften und Methoden, die die

Anlagerung des Polyelektrolyten direkt verfolgen, z. B. spektroskopisch über Chromophore im Polyelektrolyten.

Neben dem Einsatz geeigneter Methoden zur Untersuchung der Modellsysteme ist es sinnvoll, strukturell definierte Modellsubstanzen zu verwenden. Flexible Polyelektrolyte sind bei der Adsorption einer Reihe von Einflüssen unterworfen, z.B der Ladungsdichte am Polymer, dem Salzgehalt der Lösung oder der Polymerkonzentration, die die Konformation beeinflussen können^[9]. Eine Grenzkonformation in Lösung sind vollständig gestreckte Polyelektrolyte, sogenannte steife Stäbchen. Erste Untersuchungen zur Adsorption von kettensteifen Polyelektrolyten als Modellpolymere für diesen Grenzfall wurden bereits von ENGELKING durchgeführt^[10]. Der andere konformelle Grenzfall eines Polymers in Lösung sind globuläre Polyelektrolyte. Sternförmige Polymere können als Modellpolyelektrolyte für diese Struktur dienen.

2 Aufgabenstellung

Trotz zahlreicher Arbeiten zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption und der Einflußgrößen darauf ist dieser Prozeß immer noch unzureichend verstanden. Insbesondere gibt es eine große Unausgewogenheit zwischen den theoretischen Arbeiten auf diesem Feld und den tatsächlichen experimentellen Möglichkeiten diese Theorien zu überprüfen. In einer vorangegangenen Arbeit konnte gezeigt werden, daß Monoschichten geladener Amphiphile als Modell für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an diese geladenen Grenzflächen geeignet sind^[10]. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit soll nun sein, die Untersuchungen auf andere Polyelektrolyte auszudehnen. Dazu muß zunächst das Monoschichtverhalten der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe auf dem LANGMUIR-Trog untersucht werden, um festzustellen, ob sich die verwendeten Systeme für eine Untersuchung der Adsorption eignen. Ist dies der Fall, kann die Adsorption mit Hilfe der FROMHERZ-Technik untersucht werden. Frühere Arbeiten haben gezeigt, daß diese Methode für flexible und kettensteife Polyelektrolyte deutliche Unterschiede im beobachteten Adsorptionsverhalten zeigt. Eine eingehende Untersuchung des Adsorptionsprozesses erfordert eine genauere Betrachtung der Vorgänge bei der Adsorption. Um die Dynamik bei der Adsorption zu überprüfen, sollen deshalb weitere Methoden für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption getestet werden, um den Adsorptionsprozeß näher zu untersuchen. Dazu bieten sich vor allem Methoden an, die *in situ* und ohne Beeinflussung des untersuchten Systems durchgeführt werden können, z.B. optische Methoden. Eine solche Methode könnte die Messung der zeitlichen Änderung der Helligkeit am BREWSTER-Winkel sein. Die Änderung der UV/Vis-Reflektivität wurde bereits zur Untersuchung der Adsorption von Farbstoffmolekülen wie Porphyrinen eingesetzt^[11]. Es soll überprüft werden, ob sich diese Methode auch für die Verfolgung der Adsorption von Polyelektrolyten eignet.

Die in vorangegangenen Arbeiten beobachteten Unterschiede im Adsorptionsverhalten flexibler und kettensteifer Polyelektrolyte legen einen konformellen Einfluß auf die Adsorption nahe. Weitere dazu komplementäre Molekülarchitekturen können sternförmige Polymere sein, die einen globulären Charakter in Lösung haben. Die Untersuchungen zur Polyelektrolytadsorption sollen deshalb nicht nur auf weitere Polyelektrolyte sondern auch auf weitere Polyelektrolytarchitekturen ausgedehnt werden. Ein Lösungsansatz ist mit der Synthese strukturell definierter Polyacrylsäuren bereits gelegt worden^[12]. Dieser Ansatz soll weiter verfolgt und auf andere Polyelektrolyte ausgedehnt werden, um sternförmige Polymere herzustellen und zu untersuchen. Polymere mit UV/Vis-spektroskopisch detektierbaren Gruppen sind im Hinblick auf die Methode der UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie besonders interessant.

3 Grundlagen

3.1 Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind Polymere, die in ihren Wiederholungseinheiten kovalent gebundene anionische oder kationische Gruppen tragen. Niedermolekulare Gegenionen sorgen für eine Ladungsneutralität. Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein lineares Homopolymer und einen starken Polyelektrolyten, d.h., die ionische Gruppe liegt in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor, die Ladung ist unabhängig vom pH-Wert. Beispiele für starke Polyelektrolyte sind Polymere, die Sulfonsäuregruppen oder quartäre Ammoniumgruppen tragen. Dagegen werden Polyelektrolyte deren Lösungsverhalten vom pH-Wert abhängt als schwache Polyelektrolyte bezeichnet. Sie tragen schwach dissoziierenden Gruppen wie z.B. Carbonsäure- oder Aminogruppen. Beispiele für komplexere Polyelektrolyte sind Copolymere, bei denen nur ein Teil der Monomereinheiten geladen ist oder Polyampholyte, die sowohl positive als auch negative Ladungen tragen. Zu dieser Klasse der Polyelektrolyte zählen u. a. die Proteine.

Polyelektrolyte zeichnen sich durch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten aus. Anionische Polyelektrolyte wie Polycarboxylate finden z. B. als Superabsorber Einsatz in Babywindeln. Aufgrund ihrer Neigung zur Ausbildung von Chelatkomplexen mit mehrwertigen Metallkationen eignen sich Polycarboxylate außerdem zur Inhibierung von Kalkablagerungen sowohl in Kühlrohrsystemen als auch auf der Haushaltswäsche^[13, 14]. Aus letztgenanntem Grund finden sie sich in Waschmitteln. Weiterhin werden sie zur Schwermetallabtrennung aus Abwässern^[15] sowie zur Dispergierung von Pigmenten aus mehrwertigen Metallkationen eingesetzt. Kationische Polyelektrolyte wie z.B. Polyvinylamine und Polyethylenimine finden in der Papierindustrie Verwendung, um bei der Entwässerung den Zusammenhalt der Papiermasse zu gewährleisten. Zur Klasse der Polyelektrolyte zählen auch chemisch vernetzte Systeme wie Ionentauscherharze, oder natürlich vorkommende Polymere, die aufgrund ihrer Quellbarkeit als Verdickungsmittel Anwendung finden. Neben diesen klassischen Anwendungen gibt es auch immer wieder neue Einsatzmöglichkeiten für Polyelektrolyte^[16-19].

3.1.1 Polyelektrolyte in wässriger Lösung

Polyelektrolyte zeigen Charakteristika, die zum einen von ihrer makromolekularen, zum anderen von ihrer ionischen Natur herrühren. Ihre physikochemischen Eigenschaften in wässrigen Lösungen hängen, wie auch die ungeladener Polymere, maßgeblich vom Molekulargewicht, der Molekülstruktur, der Solvation, der Temperatur und der Ladungsdichte der Polymerkette ab.

Wird ein Polyelektrolytmolekül in einem Lösungsmittel gelöst, dissoziiert es in ein Polyion der Länge l und viele Gegenionen. Durch die Dissoziation werden am Rückgrat der Polymerkette viele benachbarte gleichnamige Ladungen mit dem Abstand l_e freigesetzt. Aufgrund der Ladung baut sich eine starke elektrostatische Repulsion innerhalb der Polymerkette auf, deren Stärke und Reichweite von l_e und der Konzentration der Gegenionen in Lösung abhängt. In verdünnten Lösungen ohne Salzzusatz haben die Gegenionen das Bestreben sich im gesamten Lösungsvolumen zu verteilen. Die Ladungen an der Polyelektrolytkette werden nicht mehr vollständig kompensiert und es kommt zu einer Aufweitung des Polymerknäuels, da die Abstoßung zwischen den Ladungen am geringsten ist, wenn sie sich in einer geraden Linie befinden. Dies kann mit dem Modell für eine gestreckte, wurmartige Kette beschrieben werden^[1]. Dabei wird die Persistenzlänge q_p der ungeladenen Kette um einen elektrostatischen Beitrag q_{el} ergänzt:

$$q = q_p + q_{el} \quad \text{Gleichung 3-1}$$

Eine Theorie zur Berechnung der Persistenzlänge, insbesondere des elektrostatischen Beitrags q_{el} , wurde von ODIJK 1977 vorgestellt^[20]:

$$q_{el} = \frac{l_B}{4} \cdot (l_{eff} \kappa)^{-2} \quad \text{Gleichung 3-2}$$

l_B = BJERRUM-Länge

l_{eff} = effektiver Ladungsabstand zwischen zwei benachbarten Gruppen am Polyelektrolyten

κ = DEBYE-Länge

Der effektive Ladungsabstand l_{eff} zweier benachbarter ionischen Gruppen wird bei linearen Polyelektrolyten, die in jeder Wiederholungseinheit eine dissoziierte ionische Gruppe tragen, durch die Länge der Wiederholungseinheit bestimmt. l_B ist die BJERRUM-Länge, die als der Abstand zwischen zwei Ladungen definiert ist, bei dem die Energie ihrer COULOMB-Wechselwirkungen gleich kT ist (in Wasser bei 20°C ist $l_B = 7,12 \text{ \AA}$):

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 kT} \quad \text{Gleichung 3-3}$$

e = Elementarladung

k = BOLTZMANN-Konstante

ϵ_r = relative Dielektrizitätskonstante

T = Temperatur

ϵ_0 = elektrische Feldkonstante

Die Abschirmung der Ladungen durch niedermolekulare Elektrolyte der Ionenstärke I in der Lösung wird durch die DEBYE-Länge κ berücksichtigt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{2e^2 I}}$$

Gleichung 3-4

Aus diesen Beziehungen ergibt sich für den elektrostatischen Anteil der Persistenzlänge des Polyelektrolyten $q_{el} \sim 1/(I \cdot l_{eff}^2)$. Das bedeutet, daß die Persistenzlänge bei geringen Ionenkonzentrationen und kleinen Ladungsabständen durch die elektrostatische Abstoßung bestimmt wird. Bei hohen Ionenstärken und großen Abständen zwischen den ionischen Gruppen ist q_{el} dagegen sehr klein. Die Persistenzlänge und Konformation von Polyelektrolyten ist also maßgeblich von der Ionenstärke der Lösung abhängig. Durch Zugabe von niedermolekularen Elektrolyten (Salzen) werden die Ladungen am Polymerrückgrat abgeschirmt und damit die Knäuelichte erhöht. Das Verhalten des Polyelektrolyten ähnelt dann dem von ungeladenen Polymeren in Lösung, bei denen die Attraktion zwischen den einzelnen Segmenten stärker ist als die zwischen Polymer und Lösungsmittel.

Flexible Polyelektrolyte sind in salzfreier Lösung stark aufgeweitet. Zwischen theoretisch berechneten und experimentell ermittelten Werten für die Persistenzlänge treten jedoch immer wieder große Unterschiede auf. TRICOT erklärt diese Unterschiede u.a. mit experimentell bedingten Einflußgrößen^[21]. Bei Viskositätsmessungen zur Ermittlung der Persistenzlänge können dies eine real höhere Reibung bei Translation der Moleküle, die die intrinsische Viskosität anhebt, und Effekte durch das ausgeschlossene Volumen sein.

Neuere Untersuchungen haben Hinweise geliefert, daß flexible Polyelektrolyte in reinem Wasser keine vollständig gestreckte Stäbchenform einnehmen^[22], sondern sich mit abnehmender Salzkonzentration z.B. von flexiblen Knäueln zu semiflexiblen Strukturen aufweiten^[23]. Als konformell definierte Modellsubstanzen sind flexible Polyelektrolyte daher nur bedingt geeignet.

3.1.2 Kettensteife Polyelektrolyte

Es existieren zwei mögliche Grenzfälle für die Konformation eines Polyelektrolyten in Lösung. Den Grenzfall der linearen, gestreckten Kette stellen kettensteife Polyelektrolyte dar. Bei diesen Polymeren ist der strukturelle Beitrag zur gesamten Persistenzlänge wesentlich größer als der elektrostatische Beitrag ($q_p \gg q_{el}$). Die Konformation in Lösung sollte im Idealfall unabhängig von Konzentration, Ladungszustand und Ionenstärke der Lösung sein, so daß solche Polymere als Modellpolymere geeignet sind^[24]. Die Ladungen kettensteifer Polyelektrolyte sind weitgehend fixiert, und im Gegensatz zu flexibelkettigen Polyelektrolyten besteht keine Möglichkeit zu intrakatenaren Wechselwirkungen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten eine solche strukturelle Starrheit zu erreichen:

Kettensteifigkeit kann durch konformativ starre Wiederholungseinheiten, wie z.B. Poly(p-phenylene), erreicht werden, die durch Delokalisation der Bindungselektronen entlang des Polymerrückgrates in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt sind.

In einem flexiblen Polymerrückgrat kann Kettensteifigkeit durch sterisch anspruchsvolle (z.B. dendritische) Reste in den Wiederholungseinheiten erreicht werden. Dies kann auch mit einem kettensteifen Rückgrat kombiniert werden.

Die Ausbildung einer supramolekularen Überstruktur, z.B. die helikale Überstruktur bei DNA durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, führt ebenfalls zu kettensteifen Strukturen. Dies ist aber auch von Faktoren wie Temperatur, Ionenkonzentration und vor allem dem pH-Wert der Lösung abhängig. Je nach den äußeren Bedingungen liegen Polyaminosäuren als kettensteife Doppelhelix oder als Polymerknäuel vor.

Ein umfassender Überblick über Grundprinzipien kettensteifer Polymere in wässriger Lösung ist z.B. bei BOCKSTALLER zu finden^[25].

3.1.3 „Sphärische“ Polyelektrolyte

Die zweite „Grenzkonformation“, die für Polyelektrolyte in Lösung vorstellbar ist, ist eine globuläre Konformation. Gegenüber linearen Polymeren sollten sich solche Moleküle in ihren Lösungseigenschaften unterscheiden, weil der strukturbedingte Raum, den sie in Lösung einnehmen, bei gleicher Molmasse viel kleiner ist. Dendritische Polymere, aber auch sternförmige Polyelektrolyte, werden häufig als Modell für eine solche Konformation herangezogen^[26]. Im allgemeinen werden sie als geladene Kugeln betrachtet und können in Lösung mit Kolloiden vergleichbare Eigenschaften zeigen^[27]. Es haben sich zwei Modellvorstellungen solcher Moleküle in Lösung durchgesetzt, das von DE GENNES berechnete „dense shell“-Modell^[28] und das von MUTHUKUMAR vorgestellte „dense core“-Modell^[29]. Simulationen haben gezeigt, daß Dendrimere abhängig von der Ionenstärke der Lösung sowohl mit einem dichten Kern (hohe Ionenstärke) als auch einer dichten Schale (niedrige Ionenstärke) vorliegen können^[30]. Dies deutet darauf hin, daß dendritische Polyelektrolyte einen flexiblen Charakter besitzen können. Untersuchungen von SCHERRENBURG et al. an dendritischen Polypropylenimininen in Lösung haben dies bestätigt^[31]. Die Rückfaltung der Endgruppen ist ein weiteres Beispiel für Flexibilität in solchen Molekülen^[26]. π - π -Wechselwirkungen, elektrostatische Abstoßung, Wasserstoffbrückenbindungen oder hydrophobe Effekte können dieses Verhalten unterbinden und so die Verhaltensweise der einer starren Kugel ähnlicher machen. Das zeigt aber auch, daß die Eigenschaften sphärischer Moleküle in Lösung im Vergleich zu kettensteifen Systemen von einer größeren Zahl an Parametern beeinflusst wird. Die

Verwendung sternförmiger Polyelektrolyte als Modellsubstanzen erfordert daher eine genaue Betrachtung der experimentellen Bedingungen.

3.2 Polyelektrolytadsorption

Viele gelöste Polymere und Polyelektrolyte haben eine starke Tendenz an Grenzflächen zu adsorbieren. Sie geben den Grenzflächen eine Vielzahl von interessanten neuen Eigenschaften. Die Adsorption von Polyelektrolyten ist einer Reihe von Parametern unterworfen. Um sie zu verstehen, soll zunächst der allgemeine Fall der Adsorption von ungeladenen Polymeren betrachtet werden.

3.2.1 Adsorption von ungeladenen Polymeren an Oberflächen

Der Anstieg der Konzentration eines gelösten Stoffes an einer Grenzfläche wird allgemein als Adsorption bezeichnet. Kommt es bei der Adsorption zur Ausbildung einer chemischen Bindung wird dies als Chemisorption bezeichnet. Sind die adsorbierten Moleküle durch physikalische Wechselwirkungen angebonden, spricht man von Physisorption. Neben den nicht-ionischen, wie z.B. van der Waals- oder polaren Wechselwirkungen, spielen auch die Entropieverluste durch die Konformationsänderung bei der Adsorption eine Rolle. Damit aus thermodynamischer Sicht eine Adsorption stattfinden kann, muß die Wechselwirkungsenergie χ_s (Sorptionsparameter) der Polymersegmente mit der Oberfläche größer sein, als die Wechselwirkungsenergie χ (FLORY-HUGGINS-Parameter) mit dem Lösungsmittel und der Entropieverlust durch die Konformationsänderung. Im Vergleich zur Adsorption niedermolekularer Moleküle addieren sich für Polymere aber die Wechselwirkungsenergien für die Adsorption der Polymersegmente an die Oberfläche, so daß die Anbindung kooperativ und stark ist. Es gibt eine Reihe von theoretischen Modellen, um den Gleichgewichtszustand für die Adsorption von Polymeren zu beschreiben, und die Verteilung der Polymersegmente an der Oberfläche zu berechnen. Ein Ansatz ist die Verwendung von Gittermodellen mit Gittern gleichartiger Schichten und einer definierten Zahl an Gitterplätzen. Jeder Gitterplatz kann von einem Polymersegment oder einem Lösungsmittelmolekül besetzt werden. Auf diese Weise kann die Segmentverteilung unter Minimierung der freien Energie und Berücksichtigung von Parametern, wie z.B. der Konturlänge des Polymers, der Wechselwirkungsenergien der Segmente unter einander und mit dem Lösungsmittel, berechnet werden^[32]. Eine genaue Betrachtung soll im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Eine Übersicht findet sich z.B. bei FLEER et al.^[9], ein Beispiel für die Entwicklung dieser Modelle geben JUVÉKAR et al.^[33].

Bei der durch die Adsorption induzierten Konformationsänderung der Polymerkette können prinzipiell drei unterschiedliche Adsorptionsbereiche auftreten (s. Abbildung 3-1). Neben den an

das Substrat gebundenen Segmenten (trains), gibt es Segmente, die nicht gebunden sind (loops) und mehr oder weniger große Schleifen in der Lösung bilden, und freie Kettenenden, die in die Lösung hineinragen (tails).

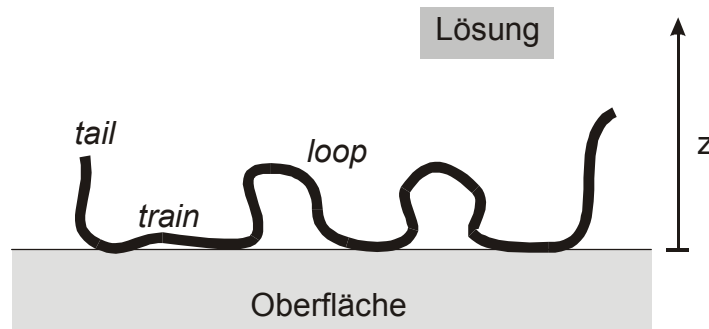


Abbildung 3-1: Modell einer adsorbierten Polymerkette

Einen Spezialfall stellt die Adsorption kettensteifer Polymere dar, da sich anders als bei flexiblen Polymeren die Konformation bei der Anlagerung nicht ändert. Prinzipiell können sich adsorbierte Stäbchen parallel oder senkrecht zur Oberfläche orientieren. MATSUYAMA et al. haben in Modellrechnungen zeigen können, daß sie Orientierung stäbchenförmiger Moleküle von den herrschenden Wechselwirkungen abhängen^[34]. Bei starker Attraktion zur Oberfläche finden sie eine parallele Anordnung der Moleküle zum Substrat. Mit steigender Konzentration orientieren sich die kettensteifen Moleküle auch untereinander parallel aus. Eine solche Anordnung wurde u.a. von ENGELKING für die in dieser Arbeit verwendeten Poly(p-phenylene) nachgewiesen^[10]. Bei schwächeren Wechselwirkungen hingegen versuchen die Moleküle den Kontakt zur Oberfläche zu minimieren und adsorbieren bevorzugt senkrecht zur Substratoberfläche.

Globuläre Polymere werden häufig als Modellsubstanzen zur Untersuchung der Adsorption starrer Kugeln verwendet. Trifft die strukturelle Annahme einer harten Kugel zu, läßt sich die Adsorption über die statistische Verteilung der Teilchen auf der Oberfläche beschreiben, z.B. mit dem RSA-Modell (*random sequential adsorption*)^[35]. Experimente mit dendritischen Polymeren als Modellsubstanzen haben gezeigt, daß reale Systeme Abweichungen von diesen theoretischen Modellen zeigen können. So ist eine Deformation oder Interpenetration der Polymere durchaus möglich^[26].

3.2.2 Adsorption von Polyelektrolyten an geladene Oberflächen

Zu den Größen die die Adsorption neutraler Polymer steuern (Sorptionparameter χ_s ; FLORY-HUGGINS-Parameter χ) kommt für Polyelektrolyte die elektrostatische COULOMB-

Wechselwirkung als weiterer wichtiger Faktor hinzu. Diese hängt im wesentlichen von der Oberflächenladungsdichte, der Polymerladung und der Salzkonzentration in Lösung ab^[36, 37]. Die Art des Lösemittels^[38] und die Molekülstruktur^[39] können ebenfalls eine Rolle spielen. Außerdem muß zwischen starken und schwachen Polyelektrolyten unterschieden werden.

Starke Polyelektrolyte tragen unabhängig vom pH-Wert ionische Gruppen. Sie adsorbieren im allgemeinen bevorzugt an entgegengesetzt geladene Grenzflächen. Adsorption an gleichnamig geladene Oberflächen tritt nur dann auf, wenn die elektrostatische Abstoßung zwischen Oberfläche und dem Polyelektrolyten durch eine geeignete Wahl der Adsorptionsbedingungen kompensiert wird^[40]. Die Adsorption an gleich geladene Grenzflächen über Brückenionen ist eine andere Möglichkeit^[41]. Auch die Adsorption an ungeladene Oberflächen konnte beobachtet werden, wobei jedoch kein elektrostatischer Beitrag zur Adsorptionsenergie auftritt.

Das Adsorptionsverhalten hängt stark von der Ionenstärke der Lösung ab. In salzfreier Lösung dominiert der Einfluß der Oberflächenladungsdichte, bei Zugabe von Fremdsalz ändert sich dies. Der Zusatz niedermolekularer Ionen beeinflußt sowohl die elektrostatische Anziehung, als treibende Kraft der Adsorption, als auch die elektrostatischen Wechselwirkungen innerhalb der Polyelektrolytkette. Bei niedriger Salzkonzentration werden die Ladungen des Polyelektrolyten kaum abgeschirmt, die elektrostatischen Kräfte dominieren die Adsorption. Dies hat zur Folge, daß bei geringer Ladungsdichte des Polyelektrolyten mehr Polymer adsorbiert wird, als bei hoher Ladungsdichte, da es aufgrund der starken Segment-Segment Abstoßung zu einer Aufweitung des Polymerknäuels kommt. Der Polyelektrolyt wird als langgestreckte Kette in einer dünnen Schicht mit wenigen Schlaufen (loops) und nahezu ohne längere freie Enden (tails) adsorbiert (s. Abbildung 3-2, links).

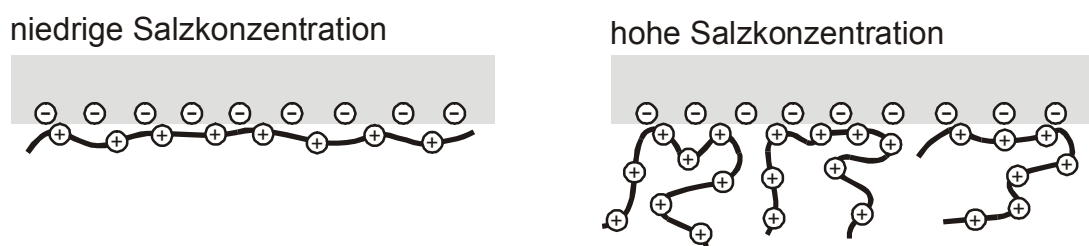


Abbildung 3-2: Adsorption eines Polyelektrolyten an eine entgegengesetzt geladene Oberfläche: flache Adsorption bei niedriger Salzkonzentration (links); dicke Adsorptionsschicht bei hoher Salzkonzentration (rechts)

Eine hohe Ionenstärke, d.h. eine hohe Salzkonzentration, führt zu einer Abschirmung der Ladungen am Polymer und an der Oberfläche. Die Adsorptionsschichten werden dicker, da die Adsorption durch die reduzierte Repulsion in geknäuelter Konformation unter Ausbildung

zahlreicher Schleifen (loops) und freier Kettenenden (tails) erfolgt (s. Abbildung 3-2, rechts). Bei sehr hoher Salzkonzentration kann die Adsorption sogar unterdrückt werden, wenn die Affinität der Polymersegmente zur Oberfläche gering ist.

Die Adsorption schwacher Polyelektrolyte, wie z.B. Polyacrylsäure, ist vom Dissoziationsgrad der ionischen Gruppen und damit vom pH-Wert der Lösung abhängig^[32, 42-44]. In einem pH-Bereich, in dem vollständige Dissoziation vorliegt, verhalten sich schwache Polyelektrolyte analog zu starken und adsorbieren in einer dünnen Schicht (vgl. auch Abbildung 3-2, links). Mit abnehmendem pH-Wert wird die Ladungsdichte am Polyelektrolyten reduziert, die Segment-Segment-Abstoßung wird weniger wichtig und die adsorbierte Menge läuft einem Maximum entgegen (s. Abbildung 3-3). Mit abnehmendem pH-Wert wird die Situation auch komplexer, da der Dissoziationsgrad einzelner Polymersegmente hier vom lokalen pH-Wert abhängt, der wiederum eine Funktion des Abstandes von der Oberfläche ist. Dabei kann sich der Dissoziationsgrad der Oberflächenladungsdichte anpassen und vom Dissoziationsgrad in Lösung variieren. Bei geringen pH-Werten, d.h. im Bereich niedriger Dissoziationsgrade, wird die Adsorption von der Affinität des Polyelektrolyten zur Oberfläche bestimmt. Diese ist im allgemeinen geringer als die elektrostatische Anziehung, die adsorbierte Menge sinkt deshalb. Zudem wird das Polymer durch die noch adsorbierenden Gegenionen verdrängt.

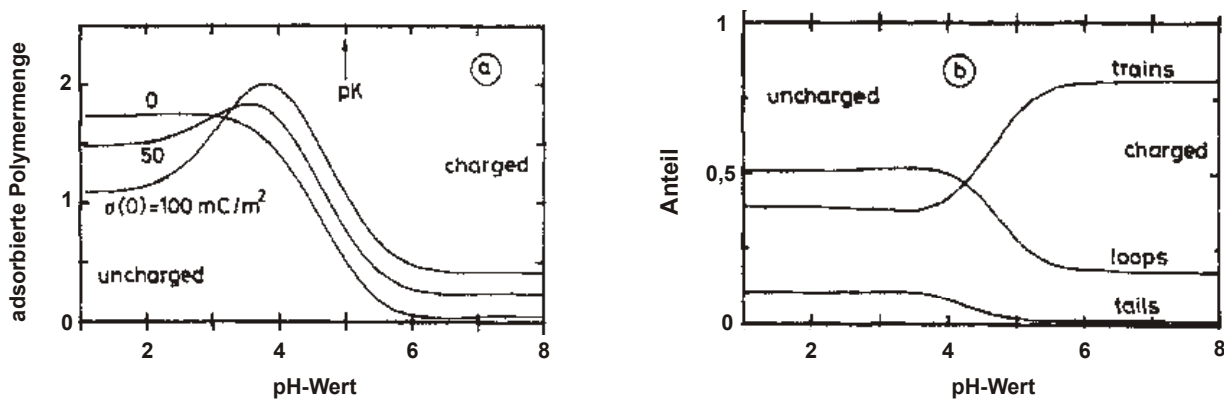


Abbildung 3-3: Adsorption eines schwachen Polyelektrolyten (pK_a 5) in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach [32]): a) adsorbierte Polyelektrolytmenge bei unterschiedlicher Oberflächenladungsdichte σ ; b) Anteile des adsorbierten Polyelektrolyten in train-, loop- und tail-Konformation bei einer Ladungsdichte von $\sigma = 50 \text{ mC/m}^2$

Der Zusatz von Fremdionen zur Lösung kann das Adsorptionsverhalten zusätzlich beeinflussen, hat im allgemeinen aber einen geringeren Einfluß als bei starken Polyelektrolyten^[44]. Es kann durch die Abschirmung sowohl eine verstärkte Adsorption auftreten, wenn sich der

Polyelektrolyt aufgrund der anderen Bedingungen wie ein starker Polyelektrolyt verhält. (vgl. auch Abbildung 3-2, rechts), als auch eine verringerte Adsorption. Die Fremdionen kompensieren nicht nur die Ladungen am Polymer, sondern auch die Ladungen an der Oberfläche und können den Polyelektrolyten verdrängen. Die Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der Salzkonzentration zeigt deshalb häufig ein Maximum^[45]. Oberhalb einer kritischen Salzkonzentration findet keine Polyelektrolytadsorption mehr statt^[46].

Schwache Polyelektrolyte zeigen darüber hinaus eine größere Vielfalt bei der Adsorption als starke Polyelektrolyte. Viele dieser Phänomene sind bislang noch nicht verstanden. Beispielsweise scheint die Polymerlänge eine größere Rolle zu spielen. So zeigt LINSE, daß bei unterschiedlicher Kettenlänge ein unterschiedliches Adsorptionsverhalten auftreten kann^[45]. Während lange Ketten mit zunehmender Salzkonzentration die erwartete Erhöhung der Schichtdicke zeigen, zeigt sich bei der Adsorption kurzer Ketten nur eine geringe Zunahme, z.T. sogar eine Abnahme der Schichtdicke mit steigender Ionenstärke. Ein anderes, ungewöhnliches Phänomen bei der Adsorption schwacher Polyelektrolyte beschreiben YOSHIDA et al. mit der Fluktuation der effektiven Ladungsdichte bei Polysäuren^[47]. Sie finden für die Adsorption von Polyacrylsäure an Micellen bei mittleren und hohen pH-Werten ein analoges Bindungsverhalten. Dies erklären sie mit der Beweglichkeit der Protonen der Polysäure, die eine Anpassung der Ladungsdichte des Polymers an die entgegengesetzt geladene Oberfläche ermöglicht. Diese Ladungsfluktuation führt zu einer Maximierung der Komplex-Bindungspare, d.h. zu einer Erhöhung der örtlichen Ladungsdichte. Der Polyelektrolyt adsorbiert dann wie ein höher geladenes Polymer (vgl. Abbildung 3-4).

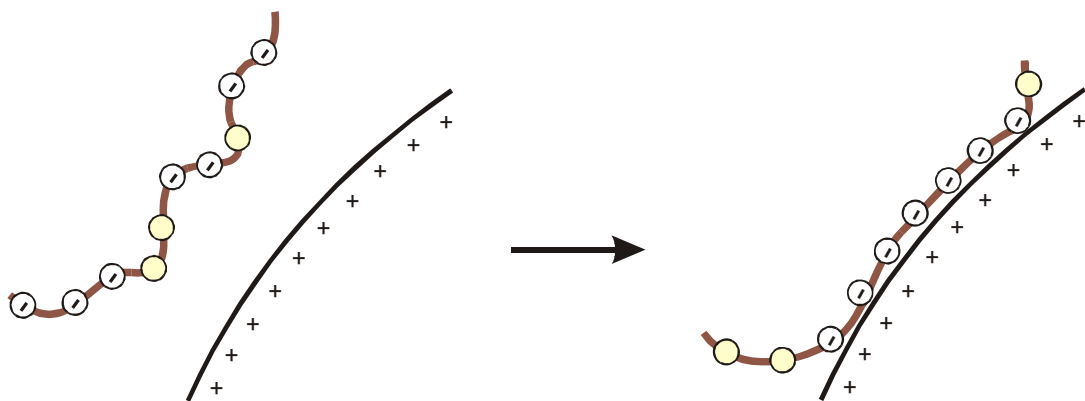


Abbildung 3-4: Modellvorstellung nach YOSHIDA et al. zur Ladungsfluktuation bei der Adsorption einer Polyacrylsäure (70% Ionisierungsgrad) an eine entgegengesetzt geladene Micelle (nach [47])

Neben den beschriebenen elektrostatischen Effekten bei der Polyelektrolytadsorption führt die Gegenwart von geladenen Ionen auch zu einem entropischen Einfluß auf die Adsorption. Um die Elektroneutralität zu gewährleisten werden niedermolekulare Gegenionen an der entgegengesetzt geladenen Oberfläche angelagert sein. Dabei sind mehr Ionen angelagert, je höher die Ladungsdichte ist. Dieselbe Überlegung gilt auch für ein Polyelektrolyt-Molekül. Es kommt in einem Bereich um diese Moleküle herum zu einer erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit der niedermolekularen Gegenionen. MANNING beschreibt dieses Verhalten in seinem Modell der Gegenionenkondensation^[48, 49]. Bei der Polyelektrolytadsorption an eine entgegengesetzt geladene Oberfläche werden diese niedermolekularen, „kondensierten“ Ionen freigesetzt. Dies führt zu einer Erhöhung der Entropie des Systems und kann neben der Elektrostatik eine der treibenden Kräfte der Adsorption sein.

3.2.3 Dynamische Prozesse bei der Polyelektrolytadsorption

Die Adsorption von Polymeren oder Polyelektrolyten wird häufig als Gleichgewichtsprozeß betrachtet und untersucht, also nachdem der eigentliche Prozeß der Adsorption bereits abgelaufen ist. Der Weg zu diesem Endzustand, d.h. die Dynamik des Prozesses, ist dabei ein wichtiger, häufig vernachlässigter Faktor. Ein Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs und der dynamischen Vorgänge, die beim Adsorptionsprozeß eine Rolle spielen. Im folgenden sollen daher ein Bild der Einzelschritte der Adsorption und ihrer Einflußgrößen gezeichnet werden, das mit den durchgeführten Experimenten verglichen werden kann.

Die Adsorptionskinetik kleiner Moleküle wird von zwei Prozessen bestimmt: dem Massentransport zur Grenzfläche und der Anlagerung an die Grenzfläche. Bei Polymeren kann noch ein dritter geschwindigkeitsbestimmender Schritt dazukommen: eine Reorganisation des Polymers aufgrund des hohen Freiheitsgrads einer flexiblen Kette. Abbildung 3-5 veranschaulicht diese drei Schritte für die Adsorption eines flexiblen Polyelektrolyten an eine Monoschicht ionischer Amphiphile als Modellgrenzfläche.

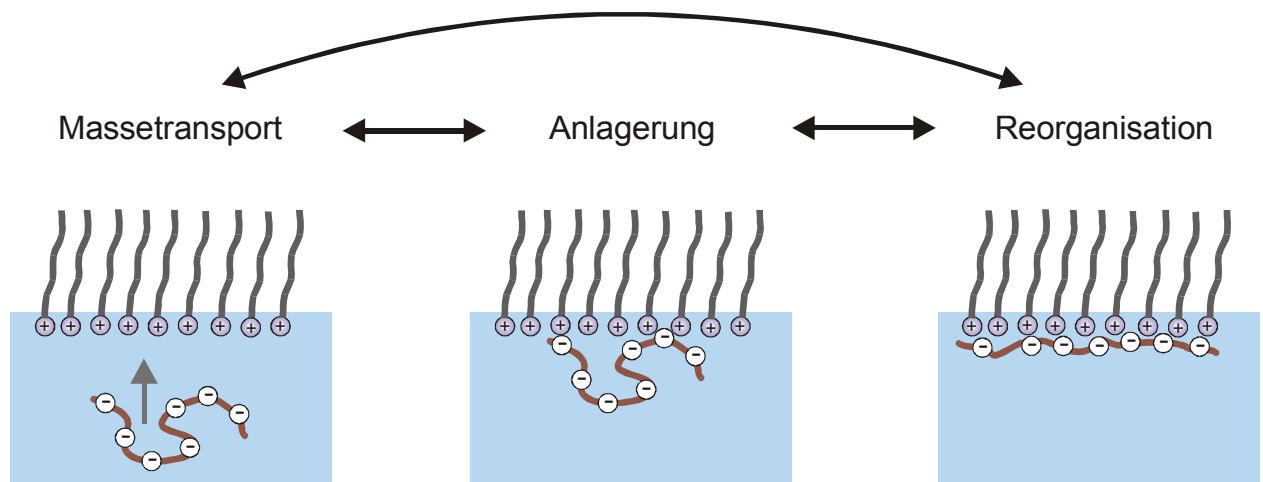


Abbildung 3-5: Einzelschritte bei der Adsorption eines Polyelektrolyten an eine geladene Grenzfläche

Die drei Teilschritte der Adsorption – Massetransport, Anlagerung und Reorganisation – laufen jeweils auf ihrer eigenen Zeitskala ab. Allgemein läßt sich sagen, daß eine diffusionskontrollierte Adsorption zu erwarten ist, wenn die Reorganisation schneller abläuft als der Massetransport, und daß die Kinetik des Reorganisationsprozesses die Adsorption bestimmt, wenn dieser Prozeß langsamer ist als der Massetransport. Die Einzelschritte der Adsorption müssen nicht zwangsläufig nacheinander ablaufen. Immer dann wenn zwei oder mehr der Prozesse zeitlich in derselben Größenordnung ablaufen, ist eine komplizierte Kinetik zu erwarten. So wie die Pfeile in Abbildung 3-5 symbolisieren, daß die Einzelprozesse sich gegenseitig beeinflussen können, gibt es auch weitere Einflußgrößen auf die Teilschritte an sich. Im folgenden sollen die Teilprozesse und ihre Einflußgrößen genauer betrachtet werden.

Jedes adsorbierende Molekül muß zunächst an die entsprechende Grenzfläche gelangen, bevor es adsorbiert. Dies ist ein durch Konvektion oder Diffusion gesteuerter Prozeß. Diffusionskoeffizienten von Polymeren in Lösung liegen im allgemeinen zwischen 10^{-13} und $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Einflüsse auf die Diffusionsgeschwindigkeit sind entscheidend für diesen Teilschritt. Dazu gehören neben der Temperatur (Steigerung von D mit der Temperatur) und der Molmasse (Abnahme von D mit der Molmasse) des Polyelektrolyten auch seine Konformation. So nehmen sternförmige Polymere in Lösung gegenüber linearen Polymeren gleicher Molmasse ein kleineres hydrodynamisches Volumen ein und besitzen deshalb einen größeren Diffusionskoeffizienten. Da aufgrund von Screening-Effekten die Gestalt von Polyelektrolyten in Lösung von der Ionenstärke der Lösung abhängen kann, ist auch der Fremdsalzgehalt eine Einflußgröße auf den Massetransport.

Der Einfluß der Polymerkonzentration ist das Bindeglied zwischen dem Massetransport und der nachfolgenden Anlagerung an der Oberfläche. Eine höhere Konzentration bedeutet eine Erhöhung des Masseflusses und damit eine schnellere Anlagerung. Interessanterweise wurde mit steigender Polymerkonzentration aber ein Absinken des Diffusionskoeffizienten der Diffusion zur Oberfläche beobachtet^[50, 51]. Dies verdeutlicht, daß die Einflußgrößen der Einzelprozesse an unterschiedlicher Stelle im Adsorptionsprozeß unterschiedlich wirken können. Ein eindeutiger Einfluß der unterschiedlichen Parameter erscheint damit unwahrscheinlich.

Die Anlagerung selber erfolgt an einer „freien Adsorptionsstelle“ und wird im Allgemeinen als schneller Prozeß verstanden. Neben dem Einfluß der Konzentration ist dabei zunächst die Oberflächenbeschaffenheit von Bedeutung. Das betrifft zum einen die physikalische Beschaffenheit der Grenzfläche, z.B. ihre Rauigkeit, was eine größere verfügbare Fläche, d.h. mehr Adsorptionsstellen, bedeutet. Eine Fluidität der Grenzfläche, z.B. bei einer Monoschicht, begünstigt ebenfalls die Anlagerung, da aufgrund der Beweglichkeit in der Grenzfläche weniger freie Adsorptionsplätze durch bereits angelagerte Moleküle blockiert werden.

Bei Polyelektrolyten spielt die Ladungsdichte der Oberfläche eine wichtige Rolle, da die COULOMB-Kräfte eine der bestimmenden Größen für die Adsorption sind. Daraus resultiert eine analoge Bedeutung der Ladungsdichte des Polyelektrolyten. Beide Ladungsdichten werden wiederum durch den Salzgehalt der Lösung beeinflusst.

Mit zunehmender Adsorption konkurrieren die ankommenden Moleküle um die freien Adsorptionsstellen. Auf der einen Seite führt dies zu einer Verdrängung bereits adsorbierter Polymerketten durch längere Ketten, da diese eine höhere Adsorptionsenergie besitzen. Neben der Molmasse an sich besitzt damit auch die Polydispersität der untersuchten Probe einen Einfluß auf diesen Schritt der Adsorption^[52]. Auf der anderen Seite kommt es nicht nur zur Verdrängung. Die Moleküle müssen die vorhandene Adsorptionsschicht durchdringen, um an freie Adsorptionsplätze zu gelangen. Eine Adsorptionsbarriere baut sich auf. Polyelektrolyte müssen aufgrund der lokalen Konzentration gleicher Ladungen zusätzlich gegen eine elektrostatische Barriere adsorbieren.

Das Auftreten einer solchen Barriere kann die Adsorptionskinetik entscheidend beeinflussen. Eine Möglichkeit zum „Abbau“ dieser Barriere bietet die Reorganisation der Adsorptionsschicht. Ungenutzte Adsorptionsstellen können dadurch zugänglich gemacht werden. Eine Relaxation bzw. Entfaltung eines Polyelektrolyten kann aufgrund der weitreichenden COULOMB-Kräfte eine Adsorption in mehreren Schichten ermöglichen.

Bei der Reorganisation bzw. Relaxation sind die Polymere bestrebt die Form mit der geringsten konformellen Energie einzunehmen und ordnen sich entsprechend um. Aufgrund der

elektrostatischen Anziehung ist eine schnelle Umordnung von Polyelektrolyten sehr unwahrscheinlich. Reorganisation adsorbierter Polyelektrolytmoleküle sollte ein sehr zeitaufwendiger Prozeß sein. In der Praxis bedeutet dies, daß es sehr lange dauern kann, bis die adsorbierte Menge konstant ist, bzw. daß der Gleichgewichtszustand gar nicht erreicht wird, sondern die Adsorption in einem metastabilen Zustand stehen bleibt^[53]. Adsorptionsuntersuchungen an festen Oberflächen weisen darauf hin, daß der Zeitraum der Reorganisation je nach den äußeren Bedingungen wenige Stunden bis hin zu mehreren Wochen dauern kann^[54]. Monoschichten geladener Amphiphile besitzen eine inhärente Mobilität, die sich positiv auf die Reorganisation auswirkt. Z.B. konnte gezeigt werden, daß die Fluidität einer Lipidmonoschicht essentiell für die dichte Packung adsorbierender DNA-Moleküle ist^[55]. Der Zeitraum, den eine Reorganisation in Anspruch nimmt, sollte in diesen Systemen also geringer sein.

In Systemen geringer Salzkonzentration wird im Gleichgewichtszustand häufig die Adsorption einer gestreckten Kette gefunden^[2, 9, 56]. Aufgrund der Erhöhung der Zahl der Kontaktpaare zwischen Polymer und Grenzfläche bedeutet das eine Erhöhung der Adsorptionsenergie. Gleichzeitig geht eine solche Konformation mit einem Entropieverlust einher. Allerdings ist bei der Polyelektrolytadsorption auch ein Entropiegewinn zu erwarten, da viele gebundene Gegenionen durch ein Makrogegenion ersetzt werden. Ein solcher Prozeß sollte langsam ablaufen, was experimentell auch bestätigt wird.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Teilschritte der Adsorption sich gegenseitig beeinflussen, u.a. weil die Einflußgrößen auf die Teilschritte selbst einen unterschiedlichen Einfluß auf die drei Schritte haben können oder sich untereinander beeinflussen. Das Gesamtbild der Adsorption muß daher als Netzwerk vieler verschiedener Teilprozesse betrachtet werden, die untereinander in einem Gleichgewichtsprozeß stehen. Eine Einwirkung an einer Stelle in diesem Netzwerk kann sich auch an ganz anderer Stelle auswirken, wobei die gleiche Variation eines Parameters an einer Stelle selbst bei ähnlichen Molekülen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Ein genereller Zusammenhang zwischen makroskopischen Eigenschaften des Polymers und der Adsorption ist daher eher unwahrscheinlich.

3.3 Amphiphile

Verbindungen, die hydrophobe wie auch hydrophile Fragmente aufweisen, werden amphiphil (aus dem griechischem: „beides liebend“) genannt. Natürliche Lipide und Seifen (Tenside) sind wohl die bekanntesten Beispiele. Amphiphile bestehen zumeist aus einer polaren bzw. ionischen Kopfgruppe (z.B. bei Seifen) und einem oder mehreren hydrophoben Resten, z.B. in Form langer Alkylketten (vgl. Abbildung 3-6). In wäßrigen Medien versuchen Amphiphile den Kontakt der hydrophilen Molekülfragmente mit Wasser zu maximieren und gleichzeitig den Kontakt der

hydrophoben Teile zu minimieren. Die Überlagerung dieser entgegengesetzten Bestreben führt oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) zur spontanen, oft kooperativ ablaufenden Selbstorganisation und zur Bildung von Überstrukturen. Die Struktur der ausgebildeten Aggregate wird im wesentlichen über das geometrische Verhältnis zwischen polarem und unpolarem Molekülabschnitt, der Temperatur und der Konzentration bestimmt. Einkettige Amphiphile bilden Mizellen, die kugel-, zylinder- oder plattenförmig sein können. Zweikettige Amphiphile, wie z.B. das in dieser Arbeit verwendete DMPA, neigen zur Ausbildung von parallelen Schichten, z.B. Doppelschichten, da die Kopfgruppe und die Ketten etwa den gleichen Durchmesser haben. In dieser Anordnung bauen zweikettige Lipide Vesikel und Zellmembrane auf. Gelöste Teilchen und Aggregate stehen in wässriger Lösung miteinander im Gleichgewicht^[57, 58].

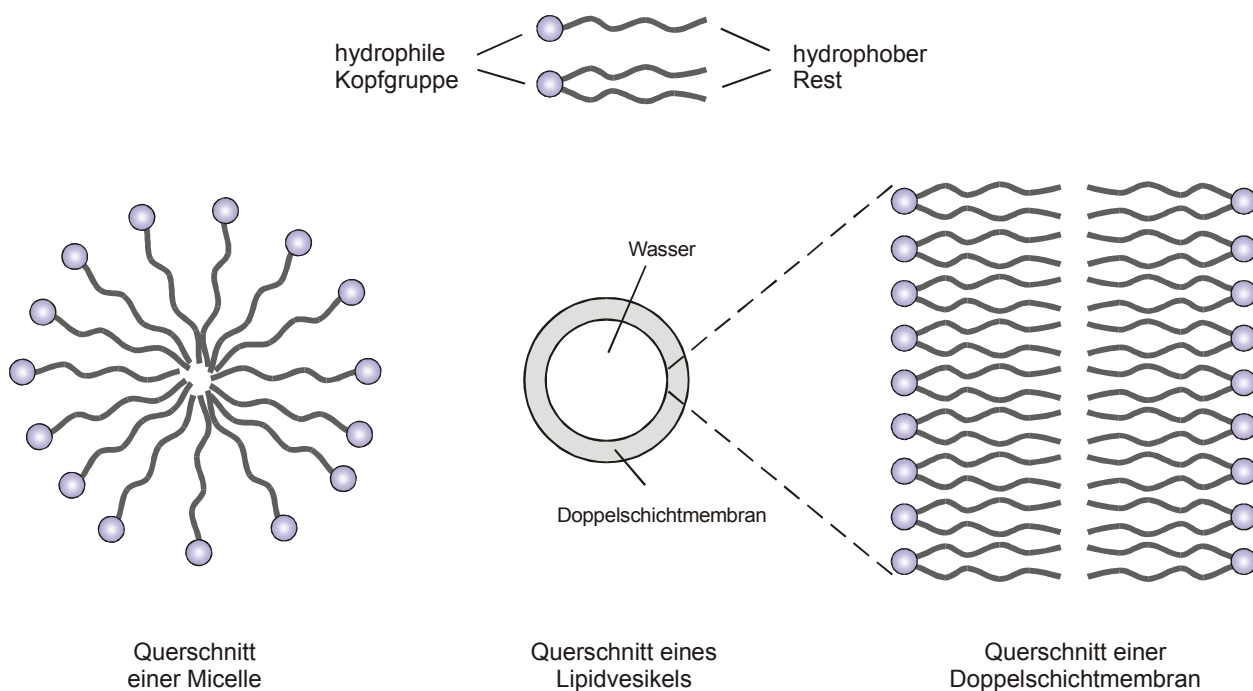


Abbildung 3-6: Strukturen von Amphiphilen in wässriger Lösung

3.4 Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe

Ionische Amphiphile bilden mit entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten aufgrund der elektrostatischen Anziehung spontan hoch stabile, meist wasserunlösliche Komplexe aus. Solche Komplexe können durch Zutropfen einer Polyelektrolytlösung zu einer äquimolaren Menge einer Tensidlösung hergestellt werden. Die Bildung dieser Polyelektrolytkomplexe ist hochkooperativ und sie besitzen oftmals eine strenge 1:1-Stöchiometrie. Aufgrund ihrer neuartigen Struktur

und interessanten Materialeigenschaften sind sie Bestandteil zahlreicher Untersuchungen^[59-62]. Eine technische Bedeutung besitzen diese Komplexe aufgrund ihrer niedrigen Oberflächenenergie im Bereich schmutzabweisender Lacke und Oberflächenbeschichtungen^[63]. In jüngster Zeit werden Nanopartikel aus Lipid/Polyelektrolyt-Komplexen für den Einsatz als Medikamententräger untersucht^[62, 64].

Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe können auch durch die Adsorption eines Polyelektrolyten an eine Amphiphilmonoschicht an der Luft/Wasser-Grenzfläche hergestellt werden. Da dies ein wesentlicher Aspekt dieser Arbeit ist, soll dieses System im folgenden genauer betrachtet werden.

3.4.1 Die Luft/Wasser-Grenzfläche

An der Wasseroberfläche wirken auf die Wassermoleküle andere Wechselwirkungskräfte als im Phaseninneren. Im Volumen sind alle Wassermoleküle von gleichartigen Nachbarmolekülen umgeben, so daß sich die wirkenden Kräfte vektoriell kompensieren (Abbildung 3-7, Bild A). An der Luft/Wasser-Grenzfläche fehlt hingegen eine nach außen gerichtete Anziehungskraft (bzw. es wirken dort lediglich die wesentlich schwächeren Kräfte der angrenzenden Moleküle in der Luft), so daß dort eine senkrecht ins Phaseninnere gerichtete Kraft besteht (Abbildung 3-7, Bild B). Diese Kraft ist immer bestrebt die Flüssigkeitsoberfläche zu minimieren. Bezogen auf die Begrenzungslinie der Oberfläche ergibt sich daraus die sogenannte spezifische Oberflächenenergie oder Oberflächenspannung. Für Wasser beträgt sie aufgrund der starken Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen 72,4 mN/m. Dies ist im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln wie Methanol (22,5 mN/m) oder Benzol (28,4 mN/m) recht hoch.

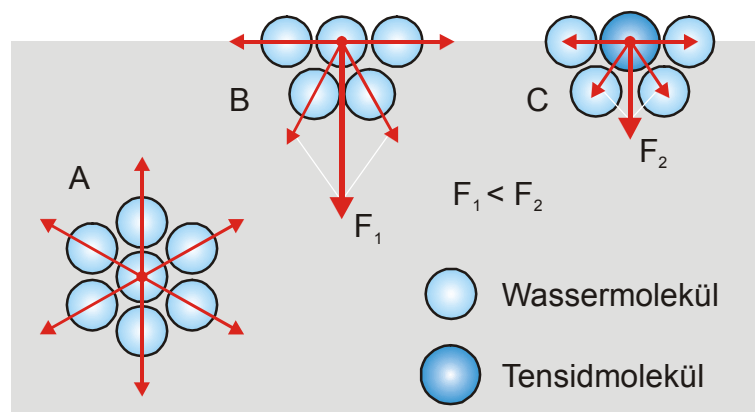


Abbildung 3-7: Kräftediagramm zur Erklärung der Oberflächenspannung

Oberflächenaktive Substanzen wie Lipide oder Tenside setzen die Oberflächenspannung herab, wenn sie sich an der Wasseroberfläche anlagern. Da die Wechselwirkungskräfte zwischen Amphiphil und Wasser geringer sind, als zwischen den Wassermolekülen untereinander, sinkt die Oberflächenspannung (Abbildung 3-7, Bild C).

3.4.2 Polyelektrolyte an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Analog zu oberflächenaktiven Tensiden können sich auch Polyelektrolyte an der Luft/Wasser-Grenzfläche anlagern^[65], wenn sie amphiphiler Natur sind. Bei synthetischen Polyelektrolyten ist das z.B. für partiell sulfoniertes Polystyrol^[66] oder Copolymere aus hydrophilen und hydrophoben Monomeren der Fall^[67]. Viele Proteine zeigen ebenfalls Oberflächenaktivität^[68]. Dies äußert sich in Phänomenen wie der Zelladhäsion oder der Blutgerinnung. Neben dem amphiphilen Charakter des Polymers ist die Möglichkeit einer geeigneten Anordnung der Moleküle an der Grenzfläche eine weitere Voraussetzung für Oberflächenaktivität von Polyelektrolyten. Einer solchen Packung wirkt die Abstoßung der gleichnamigen Ladungen in den Wiederholungseinheiten entgegen.

Starke Polyelektrolyte können deshalb nur Oberflächenaktivität zeigen, wenn die Ladungen durch Salzzugabe abgeschirmt werden. Schwache Polyelektrolyte können in einem bestimmten pH-Bereich auch ohne Salzzugabe Oberflächenaktivität zeigen. In diesem Bereich liegen ionische und nicht ionische Gruppen entlang der Polymerkette vor, die dem Polyelektrolyten einen amphiphilen Charakter geben und Oberflächenaktivität bewirken. Polyacrylsäure ist z.B. bis zu einem pH-Wert von 4,6 oberflächenaktiv^[69]. Oberhalb dieses pH-Werts bestimmt der Einfluß der dissoziierten, nicht oberflächenaktiven Carboxylatgruppen das Verhalten. Bei Salzzugabe werden die Ladungen abgeschirmt, die Kette wird flexibler und die Oberflächenaktivität steigt^[70].

3.4.3 Monoschichten schwerlöslicher Amphiphile

Amphiphile können an der Wasseroberfläche monomolekulare Schichten ausbilden. Eine Grundvoraussetzung hierfür ist, daß das Amphiphil in Wasser nicht löslich ist. Die Löslichkeit ist allgemein von der Hydrophilie der Kopfgruppe und der Länge des hydrophoben Restes abhängig, d.h., je polarer die Kopfgruppe, desto länger muß der hydrophobe Rest sein, damit eine stabile Monoschicht gebildet werden kann^[71]. Die Eigenschaften dieser Schichten können auf einem LANGMUIR-Trog untersucht werden. Der LANGMUIR-Trog besteht im Allgemeinen aus einem mit Wasser oder wäßriger Lösung gefülltem Bassin, zwei Barrieren, von denen mindestens eine beweglich ist und einem Sensor zur Messung des Oberflächendrucks (vgl.

Abbildung 3-8). Der Oberflächendruck ist dabei die Differenz der Oberflächenspannung des reinen Wassers und der mit der Monoschicht bedeckten Wasseroberfläche. (vgl. dazu auch Abschnitt 4.1.1, S. 27). Das zu untersuchende Amphiphil wird in einem unpolaren, organischem Lösungsmittel gelöst und auf einer wässrigen Subphase auf dem LANGMUIR-Trog gespreitet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels kann sich bei ausreichendem Platzangebot an der Luft/Wasser-Grenzfläche eine monomolekulare Schicht ausbilden.

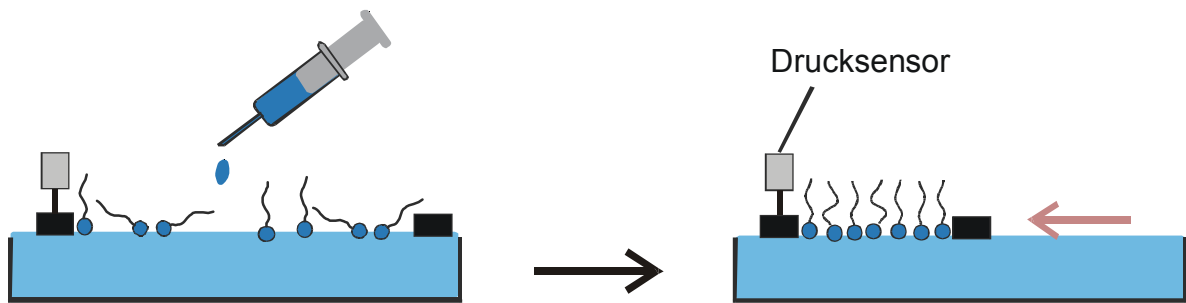


Abbildung 3-8: Vorgehensweise bei der Untersuchung des Monoschichtverhaltens eines Amphiphils auf dem LANGMUIR-Trog: Spreiten des Amphiphils (links); Kompression der Monoschicht (rechts)

Verringert man die der Monoschicht zu Verfügung stehende Fläche, kommt es zu Wechselwirkungen zwischen den Teilchen, was sich in einem Anstieg des Oberflächendrucks (Schub) äußert. Wird der Oberflächendruck gegen die pro Molekül zur Verfügung stehende Fläche aufgetragen, erhält man Schub-Flächen-Isothermen, die für das jeweilige Amphiphil bei den gewählten Bedingungen (z.B. Temperatur, Art der Subphase) charakteristisch sind. Aus diesen Isothermen lassen sich Informationen über Phasenumwandlungen, Platzbedarf und Stabilität der Monoschicht erhalten. Dies soll am Beispiel einer niedermolekularen Fettsäure (Pentadecansäure; vgl. Abbildung 3-9) erläutert werden.

Steht den Amphiphilmolekülen auf der Wasseroberfläche genügend Platz zur Verfügung, und verteilen sich die Moleküle gleichmäßig auf dies Fläche, spricht man von einem gasanalogen Zustand. Der Oberflächendruck ändert sich bei Kompression dieses Zustands zunächst kaum. Mit fortschreitender Kompression der Monoschicht machen sich die zwischenmolekularen Wechselwirkungen stärker bemerkbar. Es findet ein Übergang zum expandiert flüssiganalogen Zustand a) statt. Der Oberflächendruck steigt in diesem Bereich mit Flächenabnahme stark an, bis eine weitere Umwandlung zur kondensiert flüssiganalogen Monoschicht b) stattfindet. Die Phasenumwandlung macht sich dabei als Plateau in der Schub-Flächen-Isotherme bemerkbar. In der kondensierten Phase sind die Amphiphilmoleküle aufgerichtet, aber noch beweglich. Auf

Grund der kompakteren Anordnung der Teilchen ist der Druckanstieg in diesem Bereich stärker als im expandierten Zustand. Im festanalogen Zustand c) sind die Moleküle schließlich dichtest gepackt, der Druckanstieg dementsprechend am größten. Die Packungsdichte der Teilchen ist mit der in einem Festkörper (zweidimensionaler Kristall) vergleichbar.

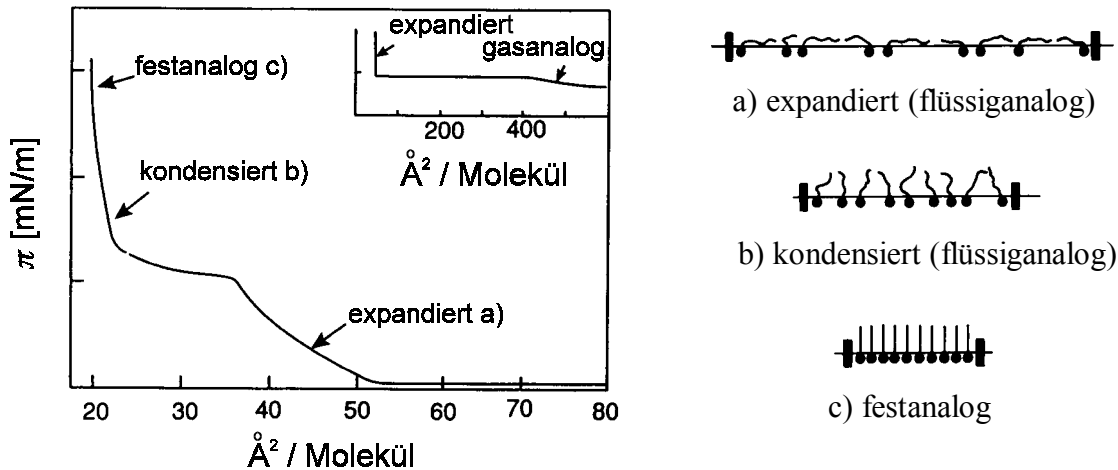


Abbildung 3-9: Schematischer Verlauf einer Schub-Flächen-Isotherme von Pentadecansäure (links); Modellvorstellung für die Aggregatzustände in der Monoschicht (rechts)

Durch Extrapolation auf den Oberflächendruck 0 kann der Platzbedarf A_0 pro Amphiphilmolekül bestimmt werden, der im Idealfall dem Platzbedarf des Amphiphils im Festkörper entspricht. Oberhalb eines bestimmten Drucks ist die Monoschicht nicht mehr stabil. Es kann zur Ausbildung von Doppel- und Multischichten kommen, was sich in einem Abknicken der Isotherme bemerkbar macht. Dieser Punkt wird als Kollapspunkt bezeichnet. Aus der Schub-Flächen-Isotherme lassen sich der Kollapsdruck π_c und der Platzbedarf A_c am Kollapspunkt entnehmen. Diese beiden Parameter liefern Auskunft über die Stabilität der Monoschicht im dynamischen Prozeß der Kompression.

Das Auftreten aller vier genannten Phasen ist nicht in allen Fällen zu beobachten, es ist vielmehr von der Art des verwendeten Amphiphils und der Subphasentemperatur abhängig. Bei niedrigen Temperaturen findet man häufig nur eine kondensierte und festanaloge Phase, während bei höheren Temperaturen meist nur die expandierte Phase ausgebildet wird^[72]. Neben der Temperatur besitzt auch die Zusammensetzung der Subphase (z.B. Art und Konzentration von Gegenionen, Zusatz von Salzen, pH-Wert) einen entscheidenden Einfluß auf den Verlauf der Isothermen. Auch von Polyelektrolytzusätzen in der Subphase ist ein Einfluß auf das Monoschichtverhalten zu erwarten. Die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen stellt deshalb ein analytisches Mittel zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption dar. Um die Änderungen

im Verlauf der Isothermen deuten zu können, ist es wichtig, die in den gebildeten Polyelektrolytkomplexen herrschenden Wechselwirkungen zu kennen.

3.4.4 *In situ-Komplexe*

Polyelektrolyte und Amphiphile mit entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen sind aufgrund der elektrostatischen Anziehung in der Lage stabile Komplexe zu bilden. Diese Komplexbildung kann in wässriger Lösung stattfinden. Dazu wird eine Lösung des Polymers zu einer Amphiphillösung getropft, der Komplex fällt aus. Die Polyelektrolytkomplexe zeichnen sich durch ihre oftmals strenge 1:1-Stöchiometrie, ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und ihre interessanten Materialeigenschaften aus^[59, 73]. Der Prozeß der Komplexbildung kann aber auch an der Monoschicht des Amphiphils auf einer den Polyelektrolyten enthaltenden Subphase ablaufen. Neben der für die Komplexbildung hauptverantwortlichen COULOMB-Anziehung treten in der Monoschicht des Polyelektrolytkomplexes an der Luft/Wasser-Grenzfläche noch weitere Wechselwirkungen auf (vgl. Abbildung 3-10). So existiert neben den anziehenden COULOMB-Kräften auch immer eine Coulomb-Abstoßung zwischen ionischen Gruppen gleicher Ladung. Die geladenen Gruppen treten außerdem in Wechselwirkung mit Wassermolekülen der Subphase und werden von diesen solvatisiert. Zwischen den hydrophoben Alkylketten der Amphiphile herrschen attraktive Wechselwirkungen (van der Waals-Anziehung), während sie von der hydrophilen Wasseroberfläche abgestoßen werden. Enthalten die Amphiphilreste mesogene Einheiten wie z.B. Azobenzoleinheiten, können zwischen diesen Einheiten weitere anziehende Kräfte wirken.

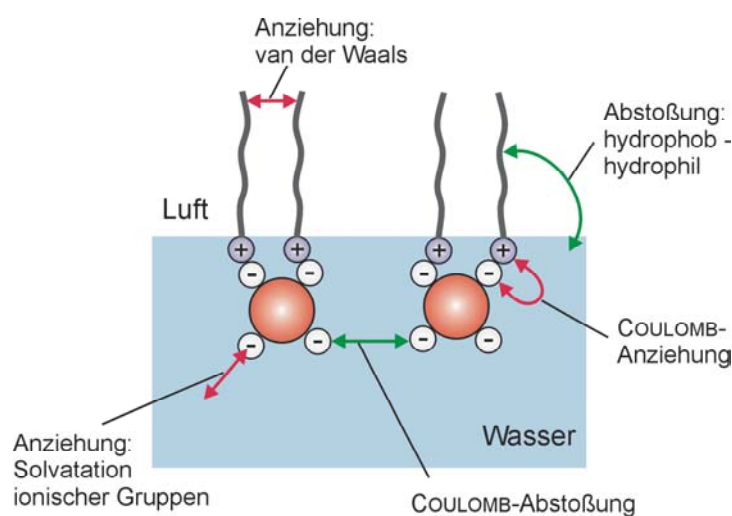


Abbildung 3-10: Schema zur Veranschaulichung der Wechselwirkungen in der Monoschicht eines Komplexes aus Amphiphil und Polyelektrolyt an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Entropische Effekte können die Polyelektrolyt-Komplexbildung ebenfalls beeinflussen. Bei der Komplexbildung werden viele niedermolekulare Gegenionen durch ein Makroion als Gegenion ersetzt. Die Freisetzung der Gegenionen in die Lösung entspricht einem Entropiegewinn. Diesem Gewinn steht ein im Vergleich geringerer Entropieverlust durch die Anbindung des Polyelektrolyten entgegen.

Das komplexe Wechselspiel der beschriebenen Kräfte beeinflusst das Monoschichtverhalten eines Polyelektrolytkomplexes. Häufig wird bei Zugabe von Polyionen zur Subphase eine Stabilisierung der Monoschicht, eine Zunahme des Platzbedarfs und ein verändertes Phasenverhalten der Amphiphile beobachtet^[3, 74-76]. Durch die Komplexbildung können auch wasserlösliche Amphiphile stabilisiert werden, die alleine keine Monoschichten ausbilden. Trotz der stabilisierenden Wirkung der Komplexbildung muß der Alkylrest des Amphiphils eine gewisse Länge aufweisen, damit es nicht gleichzeitig zur Ausbildung von Aggregaten in der Subphase kommt. Untersuchungen an Monoschichten von Alkyltrimethylammoniumbromiden (C_n TAB's) und Polystyrolsulfonat haben gezeigt, daß erst ab einer Kettenlänge von C_{16} nur die Komplex-Monoschicht an der Grenzfläche vorliegt^[77].

Es sind zahlreiche Einflüsse bekannt, die Polyelektrolyte auf das Monoschichtverhalten haben können. So spielen beispielsweise Art und Konzentration des Polyelektrolyten in der Subphase eine Rolle. TALROZE und Mitarbeiter führten hierzu Untersuchungen mit Polyacrylsäure und Monoschichten einkettiger Amine durch. Sie konnten zeigen, daß mit steigender Konzentration des Polyelektrolyten in der Subphase bzw. sinkender Menge gespreiteten Amphiphils eine Zunahme des Flächenbedarfs einhergeht^[78]. Dies wurde mit einer Anlagerung nicht komplexierter Säuregruppen an der Oberfläche erklärt, die einer kompakten Anordnung der Amphiphile entgegenwirkt.

Carbonsäuregruppen enthaltende Polyelektrolyte können über den pH-Wert in ihrem Dissoziationsgrad und damit in ihrer Ladungsdichte beeinflusst werden. SHIMOMURA et al. berichten für Polyacrylsäure/Amphiphil-Komplexe über signifikante Änderungen im Monoschichtverhalten bei basischer und saurer Subphase^[79]. Bei niedrigem pH-Wert wurde eine starke Zunahme des Flächenbedarfs pro Amphiphilmolekül beobachtet. Die unter diesen Bedingungen geringe Dissoziation der Säuregruppen führt zu einer geringeren Ladungsdichte am Polymerrückgrat und somit zur Erhöhung des Platzbedarfs. NIWA et al. machten sich den Einfluß des pH-Werts zur gezielten Steuerung der Komplexbildung zunutze. Von ihnen wurde ein Triblockcopolymer synthetisiert, das im mittleren Block Carbonsäuregruppen enthält, die bei niedrigem pH-Wert undissoziiert vorliegen. Bei höheren pH-Werten können die Säuregruppen aufgrund der Dissoziation in stärkere Wechselwirkungen mit Wasser treten, was zu einem

Aufweiten der Monoschicht führt^[4]. Somit kann über die Variation des pH-Wertes die Ionenpermeabilität der Monoschicht gesteuert werden.

Die Ladungsdichte am gelösten Polyelektrolyten kann nicht nur über den pH-Wert beeinflusst werden. Mit zunehmendem Gehalt nicht geladener Monomereinheiten kann die Ladungsdichte im Polyelektrolyt ebenfalls verringert werden. MÖHWALD et al. untersuchten dazu Copolymere aus Diallyldimethylammoniumchlorid und Acrylamid. Es konnte gezeigt werden, daß mit steigendem Gehalt nicht geladener Monomereinheiten im Polymer eine Zunahme des Platzbedarfs pro Amphiphilmolekül in der Monoschicht einhergeht^[56]. Ungeladene Einheiten in der Polymerkette können auch in die Amphiphilmonoschicht eingelagert werden und so Einfluß auf das Monoschichtverhalten nehmen. Ein entsprechendes Modell wurde von ENGELKING et al. für Komplexe eines kationischen Poly(p-phenylen)-Derivats mit einem azobenzolhaltigen Carbonsäureamphiphil vorgeschlagen^[80]. Die Komplexbildung führt im Vergleich zur Monoschicht auf reinem Wasser zu einem deutlich erhöhten Platzbedarf.

Die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen gibt Hinweise auf die Eigenschaften von Amphiphilmonoschichten und die Unterschiede zu entsprechenden Komplex-Monoschichten. Über eine zeitliche Verfolgung der Druckänderung bei der Bildung der Komplex-Monoschicht kann die Adsorption verfolgt werden. FROMHERZ hat 1971 eine Methode zur Untersuchung der Proteinadsorption an Lipidmonoschichten vorgestellt. Nach dieser Methode soll in dieser Arbeit die Polyelektrolytadsorption untersucht werden. Sie wird in Kapitel 7 genauer vorgestellt.

Neben der Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen sind bislang zahlreiche, z.T. sehr aufwendige Methoden entwickelt und angewendet worden, um Komplexmonoschichten zu untersuchen. Zeitlich aufgelöst läßt sich im Prinzip mit diesen Methoden auch der Adsorptionsprozeß verfolgen. Vielfach handelt es sich dabei um optische Methoden, wie z.B. die Ellipsometrie. Mittels Ellipsometrie lassen sich sowohl Schichtdicke als auch Brechungsindex von Monoschichten *in situ* bestimmen^[81]. So konnten mit ellipsometrischen Messungen die Zunahmen der Schichtdicke bei der Adsorption verfolgt und die adsorbierte Menge bestimmt werden^[82, 83]. Auf diese Weise wird auch der Aufbau und die Eigenschaften von Polyelektrolyt-Multischichten untersucht^[84]. Schichtdicken und Struktur von Monoschichten lassen sich auch mit Röntgen- oder Neutronenstreuung ermitteln^[85, 86]. Diese Experimente werden häufig an Filmen auf festen Trägern durchgeführt, *in situ*-Untersuchungen an der Luft/Wasser-Grenzfläche sind in der Literatur aber auch bekannt^[87, 88]. In jüngerer Zeit wurden die Methoden weiterentwickelt, so daß auch die zeitliche Verfolgung der Adsorption möglich ist. Z.B. haben KENT et al. auf diese Weise die Abhängigkeit der Adsorption von Polystyrolsulfonat von

Konzentration und Salzgehalt der Lösung untersucht^[89, 90]. Zwei infrarotspektroskopische Methoden zur strukturellen Untersuchung von dünnen Filmen, d.h. der Orientierung der Moleküle im Film, sind ATR-FTIR (*attenuated total reflection*)^[91] und IRRAS (*infrared reflection adsorption spectroscopy*)^[92]. Die Strukturänderungen, die von diesen Methoden erfaßt werden, können auch bei der Adsorption verfolgt werden. So haben MARTIN et al. gezeigt, daß sich mittels IRRAS die konformelle Änderung von Proteinen an der Luft/Wasser-Grenzfläche verfolgen lassen^[93]. Neben der strukturellen Analyse ist mit der ATR-Spektroskopie bei entsprechender Kalibrierung auch der Ionisierungsgrad^[94] und die adsorbierte Menge^[95] meßbar. Beide Methoden können bei geeigneter Versuchsanordnung auch an der Luft/Wasser-Grenzfläche eingesetzt werden^[96, 97]. Da die Adsorption von Polyelektrolyten gerade auf molekularer Ebene noch nicht wirklich verstanden ist, sind in jüngerer Zeit immer wieder andere oder neue Methoden eingesetzt worden, um weitere Aufschlüsse über die Prozesse bei der Adsorption zu erhalten. Dazu gehören insbesondere Methoden wie QCM (*quartz crystal microbalance*)^[98-101], SHG (*second harmonic generation*)^[102], SFS (*sum frequency spectroscopy*)^[103, 104] und SPS (*surface plasmon spectroscopy*)^[105, 106].

Jede dieser Methoden besitzt Vor- und Nachteile, u.a. bei der Variabilität der verwendbaren Materialien oder den von der Methode erfaßten Prozessen. Da unterschiedliche Methoden immer wieder Einflüsse und Prozesse der Adsorption aufzeigen, die so noch nicht bekannt waren, ist es eine wichtige Aufgabe der Grundlagenforschung immer wieder neue Methoden zu entwickeln oder bekannte Methoden neu einzusetzen. Zwei weitere Methoden, die zur Untersuchung von in situ-Komplexen und ihrer Bildung geeignet sein könnten, die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie und die UV/Vis-Reflektionsspektroskopie, sollen in dieser Arbeit getestet werden. Eine genaue Beschreibung dieser Methoden findet sich im folgenden Kapitel.

4 Untersuchungsmethoden

4.1 Untersuchung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenze

4.1.1 Schub-Flächen-Isothermen

Die Aufnahme von Schub-Flächen-Isothermen ist eine der wichtigsten Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung von Monoschichten. Schub-Flächen-Isothermen geben Auskunft über Platzbedarf der Teilchen, Phasenübergänge, sowie über die Stabilität der Monoschicht. Da diese Methode bereits in Abschnitt 3.4 (S. 18) näher vorgestellt wurde, soll an dieser Stelle lediglich auf die Messung des Oberflächendrucks näher eingegangen werden.

Es gibt prinzipiell zwei Methoden, um den Oberflächendruck, der auch als lateraler Druck oder Schub bezeichnet wird, zu messen. Bei der LANGMUIR-Methode (vgl. Abbildung 4-1) wird der Oberflächendruck mit einer sogenannten Filmwaage gemessen. Der Drucksensor besteht aus einem beweglichen Floß, das auf der Wasseroberfläche schwimmt und die reine Subphase (Oberflächenspannung γ_0) von der mit der Monoschicht bedeckten Oberfläche (Oberflächenspannung γ_1) trennt. Der Unterschied in der Oberflächenspannung führt zu einer Auslenkung der Barriere, die detektiert wird. Der Oberflächendruck ergibt sich direkt als:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma_1 \quad [\text{mN/m}]$$

Gleichung 4-1

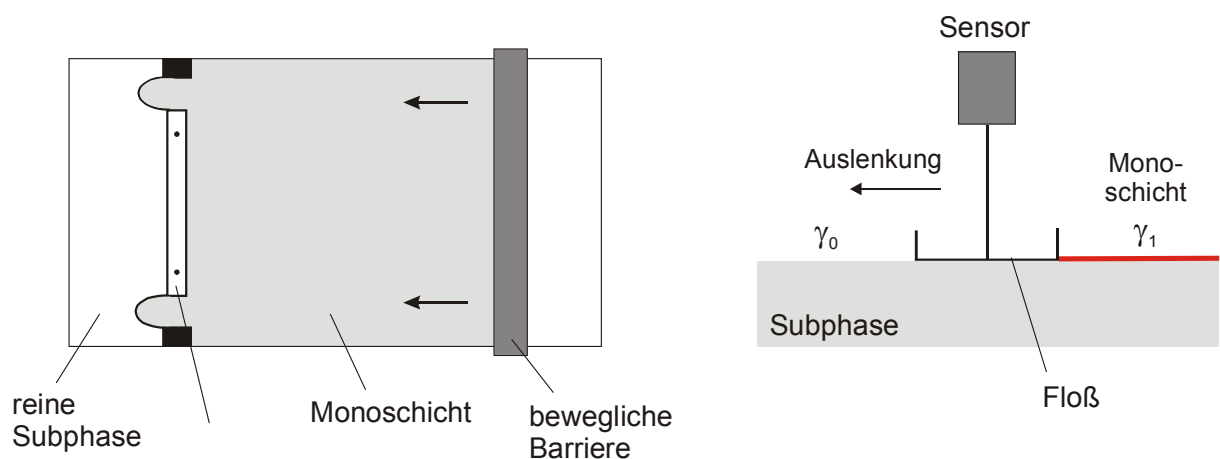


Abbildung 4-1: Meßaufbau (links) und Funktionsprinzip (rechts) für die Oberflächendruckmessung nach der LANGMUIR-Methode

Die WILHELMY-Methode ist eine andere Methode zur Bestimmung des Oberflächendrucks und kommt auch am LANGMUIR-Trog zum Einsatz, der in dieser Arbeit verwendet wird. Der Oberflächendruck wird ermittelt, indem die Oberflächenspannung gemessen wird, die auf ein

Objekt wirkt, z.B. ein Filterpapierplättchen (WILHELMY-Plättchen), das teilweise in die Subphase eintaucht. Die Kräfte, die neben der Oberflächenspannung noch auf das Plättchen wirken, sind die nach unten gerichtete Gewichtskraft und der nach oben gerichtete Auftrieb. Über einen Sensor, an dem das WILHELMY-Plättchen aufgehängt ist, können diese Kräfte gemessen werden (vgl. Abbildung 4-2). Für ein rechteckiges Filterpapierplättchen mit den Dimensionen l , b , d , der Dichte ρ_P , das bis zur Tiefe h in eine Subphase der Dichte ρ_S eintaucht ergibt sich die gesamte, in die Subphase gerichtete Kraft F :

$$F = \rho_P g l b d + 2\gamma(d + b) \cos \theta - \rho_S g d b h$$

Gleichung 4-2

l, b, d	=	Höhe, Breite, Dicke des Plättchens	γ	=	Oberflächenspannung
ρ_P	=	Dichte des Plättchens	g	=	Gravitationskonstante
ρ_S	=	Dichte der Subphase	h	=	Eintauchtiefe des Plättchens
θ	=	Kontaktwinkel			

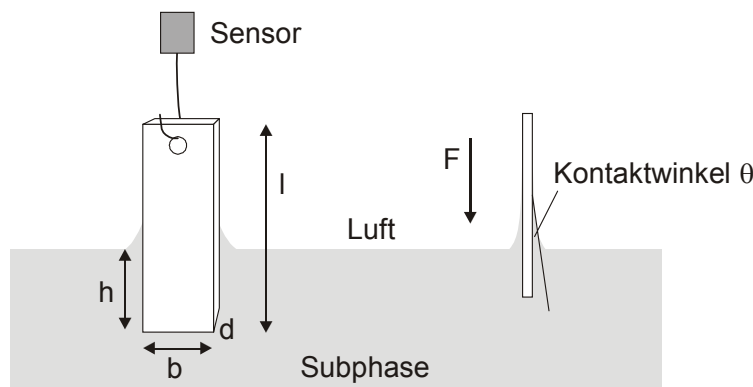


Abbildung 4-2: Meßprinzip der Oberflächendruckmessung nach der WILHELMY-Methode

Die Monoschicht einer gespreiteten Substanz setzt die Oberflächenspannung herab. Wird gegen die reine Subphase gemessen, so werden die Anteile von Gewichtskraft und Auftrieb des Plättchens eliminiert. Bei einer vollständigen Benetzung des WILHELMY-Plättchens ist der Kontaktwinkel θ gleich null. Daraus folgt:

$$\Delta F = 2 \Delta \gamma (d + b) \quad \text{bzw.} \quad \Delta F = 2b \Delta \gamma \quad \text{für } d \ll b \quad \text{Gleichung 4-3}$$

Ist die Breite (und Dicke) des Plättchens bekannt, dann kann durch Messung der Kraftänderung der Oberflächendruck bestimmt werden nach:

$$\Delta \gamma = \Pi = \gamma_0 - \gamma_1$$

Gleichung 4-4

4.1.2 BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie wurde Anfang der neunziger Jahre unabhängig voneinander von MÖBIUS und HÉNON entwickelt^[107-109]. Sie dient zur Visualisierung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche und liefert unter anderem Informationen über Homogenität, Stabilität und Morphologie der Monoschicht. Die Methode wurde in den vergangenen Jahren weiterentwickelt und wird von zahlreichen Arbeitsgruppen verwendet^[110-122]. Z.B. ermöglicht die digitale Bildauswertung der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie-Aufnahmen Aussagen über den Neigungswinkel der Moleküle in der Monoschicht zu treffen^[110, 123]. Über eine entsprechende Eichung ist auch eine Ermittlung der Monoschichtdicke möglich^[124, 125]. Einen Überblick über das Meßprinzip und die Möglichkeiten der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie geben AHUJA^[126] und MÖBIUS^[127].

Prinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Das Meßprinzip leitet sich vom Reflexionsverhalten an der Grenzfläche zwischen einem optisch dichten und einem weniger dichten Material ab (z.B. Luft/Wasser oder Luft/Glas). Nach dem BREWSTER'schen Gesetz ist Licht, welches unter dem BREWSTER-Winkel α_B an einer derartigen Grenzfläche reflektiert wird, linear polarisiert. Wird bereits polarisiertes Licht eingestrahlt, so ist die Polarisationsrichtung von Bedeutung. Es lassen sich die beiden Grenzfälle s-polarisiertes Licht (die Polarisationsebene liegt senkrecht zur Einfallsebene bzw. parallel zur Grenzfläche) und p-polarisiertes Licht unterscheiden (die Polarisationsebene liegt parallel zur Einfallsebene bzw. senkrecht zur Grenzfläche). Bei der Verwendung von p-polarisiertem Licht findet am BREWSTER-Winkel α_B theoretisch keine Reflexion statt (s. Abbildung 4-3). Es gilt:

$$\tan \alpha_B = n_2/n_0$$

Gleichung 4-5

Dabei sind n_2 und n_0 die Brechungsindizes der umgebenden Medien, z.B. Wasser (n_2) und Luft (n_0).

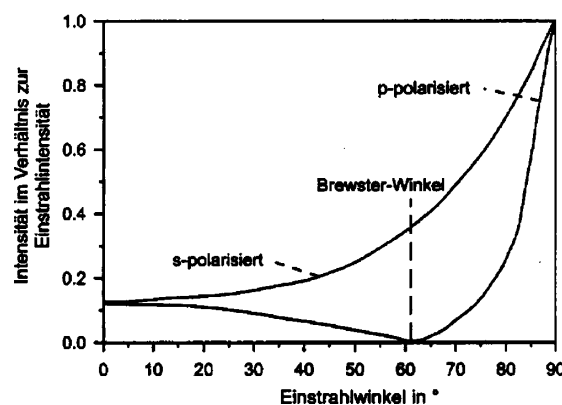


Abbildung 4-3: Reflexion polarisierten Lichts bei unterschiedlichen Einstrahlwinkeln^[128]

Für reale Systeme wird bei diesem Winkel und Polarisation lediglich ein Minimum der Reflexion erreicht, was auf Vibrationen der Oberfläche zurückzuführen ist. Zudem kann die Grenzfläche zwischen den beiden Medien nicht als ideal angesehen werden kann^[108].

Eine Monoschicht kann als drittes optisches Medium betrachtet werden, welches einen Brechungsindex n_1 besitzt, der sich von denen der umgebenden Medien unterscheidet. Wird die Monoschicht in den Strahl des einfallenden Lichts gebracht, ändern sich dadurch die optischen Eigenschaften der Grenzfläche. Es kommt zur Reflexion, die mit einer Kamera detektiert werden kann (s. Abbildung 4-4).

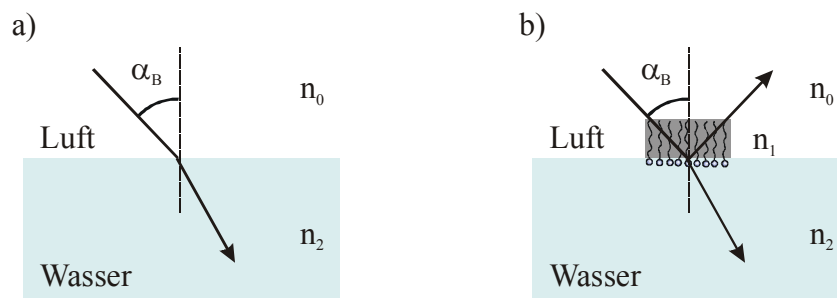


Abbildung 4-4: Prinzip der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie: a) Lichteinfall von p-polarisiertem Licht im Winkel α_B führt bei einer unbedeckten Wasseroberfläche zu keiner Reflexion. b) Die Anwesenheit einer Monoschicht ändert die optischen Eigenschaften der Grenzfläche, es kommt zur Reflexion

Der prinzipielle Aufbau eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops besteht aus einem Laser und einer CCD-Kamera (s. Abbildung 4-5). Zwischen Laser und Kamera ist ein Polarisator geschaltet, der nur für p-polarisiertes Licht durchlässig ist. Die Optik wird so eingestellt, daß nur Licht im BREWSTER-Winkel einfällt – $53,1^\circ$ für die Luft/Wasser-Grenzfläche.

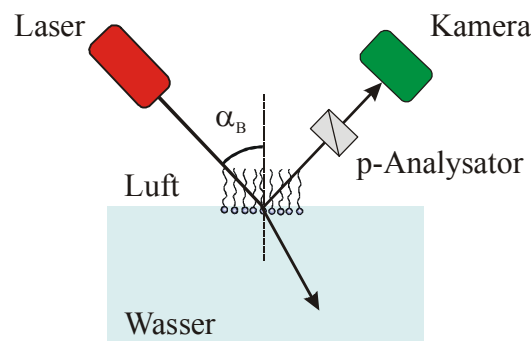


Abbildung 4-5: Prinzipieller Aufbau eines BREWSTER-Winkel-Mikroskops

Die Intensität des reflektierten Lichts ist stark von der Beschaffenheit der Grenzfläche, d.h. , der Struktur der Monoschicht abhängig^[107]. So können Bereiche unterschiedlicher Struktur unter dem BREWSTER-Winkel-Mikroskop als Bereiche unterschiedlicher Helligkeit sichtbar werden^[109]. Eine Auswertung dieser Bildhelligkeit ermöglicht eine Strukturaufklärung von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche, wie z.B. REICHE et al. gezeigt haben^[118]. Die Brewster-Winkel-Mikroskopie ist als optische Methode „schnell“ genug, um auch die Dynamik der Strukturänderung zu verfolgen, z. B. den Einfluß von Scherkräften auf die Monoschicht^[117] oder photoinduzierte Bewegung in azobenzolhaltigen Filmen^[115]. BREWSTER-Winkel-Mikroskopie ist an allen Arten von Monoschichten durchführbar, solange sich diese von der Umgebung genügend in ihren optischen Eigenschaften unterscheiden (z.B. Dichte, Dicke und Orientierung der Moleküle in der Monoschicht). Dies gilt auch, wenn andere Moleküle, z.B. Farbstoffe^[116], Proteine^[120] oder anorganische Salze^[122] an die Amphiphilmonoschicht komplexiert sind, so daß aus den BAM-Aufnahmen Aussagen über die gebildeten Komplexstrukturen getroffen werden können. Analog zu den dynamischen Untersuchungen an reinen Amphiphilmonoschichten sollte es ebenso möglich sein, die Bildung solcher Komplex-Monoschichten zu verfolgen. CUVILLIER et al. haben dies für den Austausch der Gegenionen an einer Eicosylamin-Monoschicht gezeigt^[129]. COURTY et al. haben mittels BREWSTER-Winkel-Mikroskopie die zweidimensionale Kristallisation eines Proteins an einer Lipidmonoschicht verfolgt^[113].

Die Intensität des reflektierten Lichts I und damit die Reflektivität R der Monoschicht ist eine Funktion der Schichtdicke und des Brechungsindex des Films. Für eine isotrope Verteilung der Moleküle gilt:

$$I = |R|^2 \quad \text{mit} \quad R = i\pi \frac{h}{\lambda} \frac{\left(n_1^2 - n_2^2 - 1 + \frac{n_2^2}{n_1^2} \right)}{\sqrt{1 + n_2^2}} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Nach Gleichung 4-6 ist es prinzipiell möglich aus der Brewster-Winkel-Mikroskopie die Schichtdicke des untersuchten Films zu bestimmen. DE MUL^[124] und PATINO^[125] haben dies experimentell bestätigt. Ändert sich die Schichtdicke oder der Brechungsindex bei der Anlagerung eines Polyelektrolyten an die Monoschicht, dann ändert sich auch die Brewster-Winkel-Reflektivität. Es sollte daher möglich sein auf diese Weise die Polyelektrolytadsorption zu verfolgen. Dabei ist diese Methode sowohl allein auf die Anlagerung des Polymers empfindlich, als auch auf eine Änderung von Schichtdicke und Brechungsindex durch eine nachfolgende Umstrukturierung der Komplex-Monoschicht.

4.1.3 UV/Vis-Spektroskopie an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Zusätzlich zu mechanischen Methoden, wie der Oberflächendruckmessung, lassen sich Monoschichten spektroskopisch untersuchen, um Informationen über die Struktur der Monoschicht bzw. der Komplex-Monoschicht zu erhalten. Dazu sind zahlreiche Methoden entwickelt worden^[130]. Optische Methoden, bei denen in Transmission oder Reflektion gemessen wird, zeichnen sich im Allgemeinen dadurch aus, daß sie relativ einfach durchzuführen sind und das untersuchte Medium nicht beeinflussen.

Wird Licht durch eine Monoschicht auf eine Wasseroberfläche eingestrahlt, wird der Lichtstrahl in drei Teile gespalten (s. Abbildung 4-6). Ein Teil wird an den Molekülen an der Wasseroberfläche gestreut und reflektiert. Ein Teil des Lichts wird von der Monoschicht und der Subphase absorbiert. Der um den reflektierten und absorbierten Anteil reduzierte Betrag wird transmittiert. Absorption, Reflektion und Transmission sind durch folgende, einfache Beziehung verknüpft:

$$A = (1 - T) - R$$

Gleichung 4-7

Die Reflektion und Transmission hängen dabei vom Einfallswinkel des Lichts, dem Übergangsdipolmoment der Chromophore, der Resonanzfrequenz des Übergangs und der Orientierung der Dipolmomente ab. Diese wird durch den Parameter P beschrieben, der einen Hinweis über die Anordnung der Moleküle in der Monoschicht liefert ($P = 0$ für statistische Verteilung; $P = 1/3$ für isotrope Verteilung; $P = 1$ für senkrechte Anordnung zur Oberfläche).

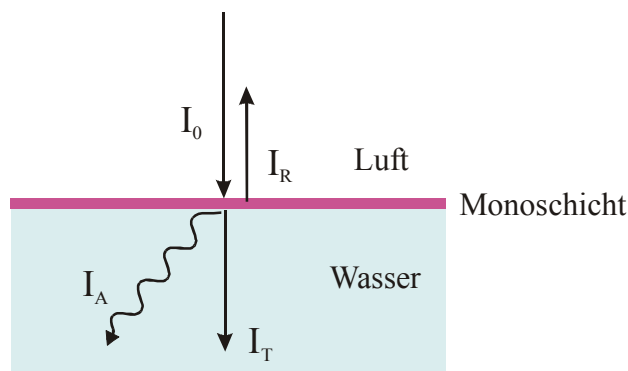


Abbildung 4-6: Schematische Darstellung des Lichteinfalls auf eine mit einer Monoschicht bedeckten Wasseroberfläche: Das einfallende Licht (I_0) wird in einen absorbierten (I_A), einen reflektierten (I_R) und einen transmittierten Teil (I_T) aufgespalten

Mittels Absorptionsspektroskopie werden Monoschichten oder LB-Filme schon seit längerem untersucht. So sind z.B. azobenzolhaltige Amphiphile eingesetzt worden, um Aufschlüsse über

die Anordnung der Chromophore relativ zur Oberfläche sowie über die relative Anordnung der Chromophore zueinander zu erhalten^[131, 132]. Auch Umordnungsprozesse der Chromophore sind mit der UV/Vis-Spektroskopie detektierbar^[115]. Induziert die Adsorption eines Polyelektrolyten eine Reorientierung in der Monoschicht, kann die Umorientierung der azobenzolhaltigen Amphiphile spektroskopisch erfaßt werden und so Rückschlüsse auf den Adsorptionsprozeß geben^[133].

Messung der UV/Vis-Reflektivität an der Luft/Wasser-Grenzfläche

Im Gegensatz zur Absorptionsspektroskopie ist die UV/Vis-Reflektionsspektroskopie an Monoschichten nicht so weit verbreitet. Die Methode wurde Mitte der Achtziger Jahre von GRÜNIGER, MÖBIUS und MEYER entwickelt^[11, 134, 135], um die Struktur von Farbstoff/Amphiphil-Komplexen an Oberflächen zu untersuchen^[136, 137]. Ihre Vorteile liegen in der Möglichkeit die Monoschicht *in situ* und ohne störende Einflüsse (z.B. Sondenmoleküle, Kontakt mit der Oberfläche) zu untersuchen, sowie darin, daß nur Chromophore an der Grenzfläche detektiert werden. Chemische Reaktionen an der Oberfläche, z.B. photochemische Reaktionen, können mit der UV/Vis-Reflektionsspektroskopie verfolgt werden^[138], aber auch eine Untersuchung der Adsorption von Farbstoffmolekülen ist auf diese Weise möglich^[139-141]. Die Verfolgung der Polyelektrolytadsorption sollte mit dieser Methode ebenfalls möglich sein, wenn die Wiederholungseinheiten chromophore Gruppen tragen.

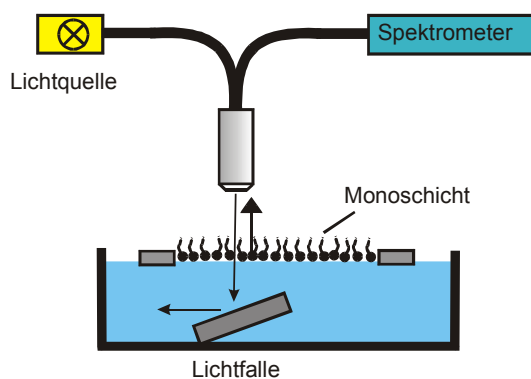


Abbildung 4-7: Meßaufbau für die UV/Vis-Reflektionsspektroskopie

In Abbildung 4-7 ist ein allgemeiner Meßaufbau für die UV/Vis-Reflektionsspektroskopie bei senkrechtem Lichteinfall zu sehen. Das eingestrahlte Licht wird von einer Lichtfalle (einem schwarzen Glas) weggebrochen, so daß nur der reflektierte Teil erfaßt wird. Der Chromophor zeigt ohne Gegenwart einer Monoschicht kein detektierbares Signal. Erst in Anwesenheit der komplexierenden Amphiphil-Monoschicht wird die Reflektivität so weit verstärkt, daß man ein Spektrum aufzeichnen kann. Die Messung mit senkrechtem Lichteinfall setzt voraus, daß das mit dem eingestrahlichten Licht wechselwirkende Übergangsdipolmoment der Chromophore eine

Komponente parallel zur Oberfläche besitzt. Andernfalls findet keine Wechselwirkung statt und es wird kein Signal detektiert. Auf der anderen Seite bedeutet das aber auch, daß bei Messung mit schrägem Lichteinfall die Ermittlung der Orientierung der Dipolmomente bzw. der Chromophore möglich ist.

Die verstärkte Reflektivität kann durch den folgenden von MÖBIUS et al. hergeleiteten, theoretischen Ansatz beschrieben werden^[11]:

Reflektion findet aufgrund von Lichtstreuung an den Molekülen der Oberfläche statt. Dabei ist die Intensität des gestreuten Lichtes gleich der Summe der Amplituden aller gestreuten Lichtwellen. Für das betrachtete System an der Luft/Wasser-Grenzfläche setzt sich die gesamte Reflektivität aus der Reflektivität an der Wasseroberfläche und der Reflektivität der Chromophore an der Oberfläche zusammen.

Für das Licht, das von einer Wasseroberfläche reflektiert wird (R_S), gilt

$$\frac{E_{r,s}}{E_0} = \sqrt{R_S} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

mit $E_{r,s}/E_0$ als relative elektrische Feldamplitude der von der Wasseroberfläche reflektierten Lichtwelle.

Die Intensität des von den Chromophoren gestreuten Lichts wurde von KUHN mit einem für die Resonanzstreuung aufgestellten Modell beschrieben^[142]. Für die Reflektivität R_D der Chromophor-Monoschicht ergibt sich daraus:

$$R_D = \left(\frac{3}{2} \frac{f e_0^2}{m_0 c} \right)^2 N^2 \frac{v^2}{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 v'^2} \quad \text{Gleichung 4-9}$$

f	=	Schwingungsstärke	m_0	=	Masse des Elektrons
v	=	Frequenz des einfallenden Lichts	c	=	Lichtgeschwindigkeit
v'	=	Schwingungsdämpfungskonstante	N	=	Anzahl der Moleküle
e_0	=	Ladung des Elektrons			

Die Überlagerung aller von der Grenzfläche reflektierten Lichtwellen gibt die gesamte Reflektivität $R_{D,S}$ von Oberfläche und Komplex-Monoschicht:

$$R_{D,S} = R_S + 2\sqrt{R_S} \sqrt{R_D} \frac{v v'}{\sqrt{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 v'^2}} + R_D \quad \text{Gleichung 4-10}$$

Mit dem Ausdruck für die Absorption A_D der Chromophor-Monoschicht:

$$A_D = 2 \left(\frac{3}{2} \frac{f e_0^2}{m_0 c} \right)^2 N \frac{v^2 v'}{(v_0^2 - v^2)^2 + v^2 v'^2} \quad \text{Gleichung 4-11}$$

läßt sich Gleichung 4-10 schreiben als:

$$R_{D,S} = R_S + A_D \sqrt{R_S} + R_D \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Die Verstärkung der Reflektivität ΔR durch die Monoschicht ist dann:

$$R_{D,S} - R_S = \Delta R = A_D \cdot \sqrt{R_S} + R_D \quad \text{Gleichung 4-13}$$

$R_{D,S}$ = Reflektivität von Komplex-Monoschicht und Oberfläche

R_D = Reflektivität einer Monoschicht des Chromophors

R_S = Reflektivität der Oberfläche ohne Komplex-Monoschicht

A_D = Absorption der Chromophore

Bei einer geringen Konzentration der Chromophor-Moleküle wird der zweite Term (R_D) in Gleichung 4-13 gegenüber dem ersten Term so klein, daß er vernachlässigt werden kann. Theoretisch bedeutet das, daß das Reflektionsspektrum dem Absorptionsspektrum entsprechen sollte. In Abbildung 4-8 ist dies für das Beispiel des kettensteifen Poly(p-phenylen)-Derivats PPPS zu sehen (vgl. Abschnitt 5.1 für Struktur und Eigenschaften dieses Polyelektrolyten). Die leichte Rot-Verschiebung (~ 10 nm) der Spektren zueinander ist damit zu erklären, daß das Absorptionsspektrum in Lösung aufgenommen wurde, während das Reflektionsspektrum von einer komprimierten (10 mN/m) Komplex-Monoschicht stammt. Die Verschiebung ist eine Konsequenz der π - π -Wechselwirkungen der dicht gepackten Polymerketten aufgrund des angelegten Oberflächendrucks („piezochromer Effekt“)^[143].

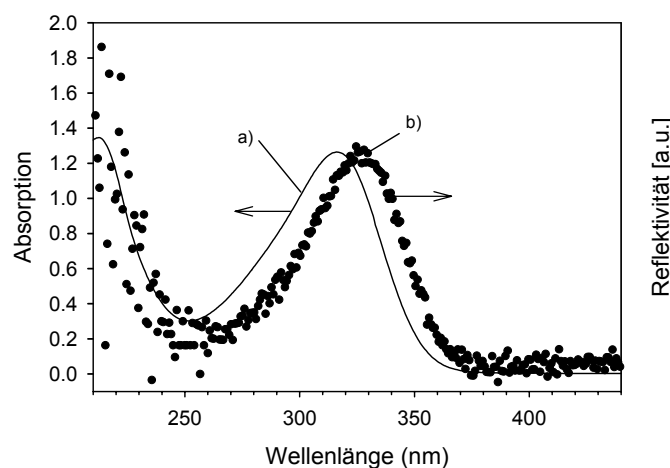


Abbildung 4-8: a) UV/Vis-Spektrum von PPPS in Lösung und b) UV/Vis-Reflektivitätsspektrum einer DODA/PPPS Komplex-Monoschicht an der Luft/Wasser-Grenzfläche ($\bar{P}_n=54$; $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol ionischer Gruppen; 10 mN/m)

5 Materialien und Synthesen

5.1 Auswahl der Polyelektrolyte

Im Rahmen dieser Arbeit werden verschiedene kationische und anionische Polyelektrolyte (s. Tabelle 5-1) verwendet, um die Adsorption an Monoschichten entgegengesetzt geladener Amphiphile zu untersuchen. Die Auswahl dieser Polymere unterliegt bestimmten Voraussetzungen: Es sollen Polyelektrolyte verwendet werden, die in Molmasse, Polydispersität und Struktur definiert sind, da diese Parameter die Polyelektrolytadsorption beeinflussen können. Darüber hinaus werden für die UV/Vis-Reflektionsspektroskopie Polymere benötigt, die Chromophore in den Wiederholungseinheiten tragen.

Bei Verwendung geeigneter Polymerisationstechniken können Molmasse und Polydispersität kontrolliert werden. In dieser Arbeit soll dies über die Herstellung der Polymere mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation gewährleistet werden (näheres dazu in Abschnitt 5.3). Der anionische Polyelektrolyt Polyacrylsäure ist aufgrund seiner großen technischen Bedeutung interessant und ist aus dem entsprechenden Acrylat leicht zugänglich. Mit der UVR-Spektroskopie ist Polyacrylsäure allerdings nicht detektierbar. Mögliche Polymere, die chromophore Gruppen tragen, sind Poly(vinylpyridine), die durch Reaktion mit Alkylhalogeniden quantitativ in kationische Polyelektrolyte überführt werden können. Polystyrolsulfonat wäre ein weiterer Polyelektrolyt, der chromophore Gruppen trägt. Da kommerziell erhältliches PSS bereits in einer vorangegangenen Arbeit untersucht worden ist, wäre es interessant einen Vergleich mit PSS definierter Molmasse, Polydispersität und Struktur anzustellen. Experimente haben aber gezeigt, daß die kontrolliert radikalische Herstellung dieser Polyelektrolyte zu ungenau ist, als daß diese Polymere als Modellsubstanzen dienen könnten.

Der strukturelle Einfluß ist ein weiterer Parameter der Adsorption, der in dieser Arbeit untersucht werden soll. Mittels geeigneter Initiatoren sollen Polyacrylsäure und Polyvinylpyridin deshalb auch als 4-arm, 6-arm und 12-arm Sternpolymere gleicher Molmasse hergestellt werden. Neben den synthetisierten Polyelektrolyten stehen weitere Polyelektrolyte zur Verfügung, z.B. das flexibelkettige Polyvinylbenzyl-trimethylammoniumchlorid, das strukturelle Ähnlichkeit zum quartärnisierten Poly(4-vinylpyridin) hat und als Vergleichssubstanz dienen kann. Wohldefinierte, kettensteife Polyelektrolyte auf der Basis von Poly(p-phenylen) (PPP) wurden bereits von ENGELKING für Untersuchungen an Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen eingesetzt^[10]. Die PPP-Derivate PPPS und PPPN stehen ebenfalls zur Verfügung. Als starke Chromophore sind sie für den Einsatz in der UV/Vis-Reflektionsspektroskopie besonders geeignet.

Tabelle 5-1: Übersicht der verwendeten Polyelektrolyte

Polyelektrolyt (Abkürzung)	Strukturformel	\bar{P}_n	Konformation in wässriger Lösung
Polyacrylsäure (PAS)		415 bzw. 695	Knäuel
quartärisiertes Poly(4-vinylpyridin) (Q _n PVP)		~ 570	Knäuel
Polyvinylbenzyltri- methyammoniumchlorid ¹ (PVBAC)		130	Knäuel
PPPS ²		54	starres Stäbchen
PPPN ³		34	starres Stäbchen

5.1.1 Steckbriefe der untersuchten Polyelektrolyte

Polyacrylsäure (PAS)

Polyacrylsäure ist mit einer Jahresproduktion von über 300.000 Tonnen der technisch wichtigste Polyelektrolyt. Die hohe Hydrophilie, das pH-Wert gesteuerte Verhalten und die gute Polymerisierbarkeit bis zu hohen Molmassen sind die wesentlichen Gründe für die Vielseitigkeit der Polyacrylsäuren und ihrer Copolymere. Im allgemeinen werden Polyacrylsäuren durch freie radikalische Polymerisation von Acrylsäure hergestellt. Abhängig von der geplanten Anwendung kann dies in Lösung, in Emulsion, in Suspension oder durch Fällungspolymerisation stattfinden. Alternativ kann man Polyacrylsäuren auch durch Verseifen geeigneter Polyacrylate herstellen.

¹ Dieses Polymer wurde bereitgestellt von Frau Dr. C. Wandrey (EPFL Lausanne)

² Dieses Polymer wurde bereitgestellt von Frau Dr. D. Ulbrich (Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz)

³ Dieses Polymer wurde bereitgestellt von Herrn Dr. M. Wittemann und Herrn Prof. M. Rehahn (DKI, Darmstadt)

Für die Herstellung von Copolymeren durch teilweise Verseifung ist dies besonders interessant. Für die meisten Anwendungen wird nicht die freie Säure eingesetzt, sondern ein Metallsalz, z.B. das Natrium-Salz^[144].

Polyacrylsäuren finden Einsatz als Dispergiermittel (niedrige Molmassen), als Fließmittel in der Bauindustrie, als Flockungsmittel und Verdicker (hohe Molmassen), mit Divinylbenzol vernetzt als Superabsorber oder Ionentauscher. In jüngerer Zeit werden Polyacrylsäuren auch für den Einsatz in der Medizin, z.B. als Drug Delivery-Systeme untersucht^[145, 146].

quartärnisiertes Poly(4-vinylpyridin) (Q_nPVP)

Vinylpyridine können relativ leicht mit Alkylierungsreagenzien quartärnisiert werden^[147, 148]. FUOSS und STRAUSS haben dies 1948 als erstes für Poly(4-vinylpyridin) beschrieben^[149]. Neben den Poly(4-vinylpyridinium)-Salzen gibt es auch die analogen 1-, 2- und 3-Vinylpyridinium-Salze. Diese haben bislang aber nicht dieselbe technische und wissenschaftliche Bedeutung erlangt wie die quartärnisierten Poly(4-vinylpyridine). Q_nPVP s werden u.a. als Polyseifen und Komplexmierungsmittel eingesetzt, sowie in selektiv durchlässigen Membranen. In vernetzter Form finden sie auch Einsatz in Ionentauschern^[150]. Für den Einsatz in antibakteriellen Oberflächen sind quartärnisierte Poly(4-vinylpyridine) Gegenstand aktueller Forschung^[151-153].

Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid (PVBAC)

Die Polymerisation von Vinylbenzylchlorid ist bezüglich Molmasse und Molmassenverteilung sehr gut kontrollierbar^[154]. Eine Vielzahl geladener Polymere ist aus dieser reaktiven Vorstufe zugänglich, z.B. Polyvinylbenzyltrimethylammoniumchlorid. PVBAC ist ein flexibelkettiger Polyelektrolyt, der von WANDREY et al. als Modellsubstanz synthetisiert wurde, um die Eigenschaften von Polyelektrolyten in Lösung und Wechselwirkungen mit entgegengesetzt geladenen Amphiphilen zu untersuchen^[155]. Als Blockcopolymer mit Polystyrol kann der Polyelektrolyt als Stabilisator für die Emulsionspolymerisation dienen^[156].

Poly(p-phenylen)-Polyelektrolyte (PPPS, PPPN)

Die Konformation von Poly(p-phenylenen), die synthetisch z.B. über eine Palladium-katalysierte SUZUKI-Kuppplung zugänglich sind^[157, 158], ist unabhängig vom Solvens, da die Beweglichkeit der Kette durch die Delokalisation der Bindungselektronen entlang des Polymerrückgrates eingeschränkt ist. Poly(p-phenylene) können daher als gestreckte Ketten aufgefaßt werden^[159, 160]. Darüber hinaus ist der Abstand der ionischen Gruppen weitgehend definiert und kann über die Wahl einer geeigneten Syntheseroute variiert werden. Damit eignen sich diese Polymere sehr gut als Modellpolymere. Es ist zwar bekannt, daß PPPS in wäßriger Lösung zur Ausbildung von Aggregatstrukturen neigt^[161], allerdings konnte gezeigt werden, daß nach der Adsorption an eine Monoschicht PPPS nicht mehr aggregiert vorliegt^[10]. Da die p-Phenyleneinheit Absorption im

UV/Vis-Spektrum zeigt, können die PPP-Polymere für die Verfolgung der Adsorption mittels UV/Vis-Reflektionsspektroskopie eingesetzt werden.

5.2 Auswahl der Amphiphile

Voraussetzung für die Verwendung ionischer Amphiphile zur Komplexierung in der Monoschicht ist, daß sie in der Subphase schwer löslich sind. Die Löslichkeit in Wasser hängt von Anzahl und Länge des hydrophoben Restes des Amphiphils ab. Zu lange Reste können sich in der Monoschicht oft nicht optimal anordnen. Die Verwendung eines Amphiphils mit zwei kürzeren Resten kann daher von Vorteil sein. Für die Untersuchung der Komplexbildung an einer zuvor komprimierten Monoschicht sollten die Amphiphile zudem bei konstantem Oberflächendruck langzeitstabile Monoschichten bilden, während dies für die Komplexbildung vor der Kompression keine zwingende Voraussetzung ist.

Für die Komplexierung mit anionischen Polyelektrolyten bietet sich eine quartäre Ammoniumkopfgruppe an, die im Gegensatz zu Carbonsäurekopfgruppen in Lösung unabhängig vom pH-Wert vollständig dissoziiert vorliegt, so daß alle Moleküle der Amphiphilmonoschicht komplexiert werden können. Dioctadecyldimethylammoniumbromid (DODA) ist ein in der Literatur sehr gut beschriebenes Molekül^[92, 162-166] und bildet Monoschichten aus, die auch bei anliegendem Oberflächendruck langzeitstabil sind, so daß sie sich auch für Untersuchungen der Adsorption an bereits komprimierten Monoschichten eignen.

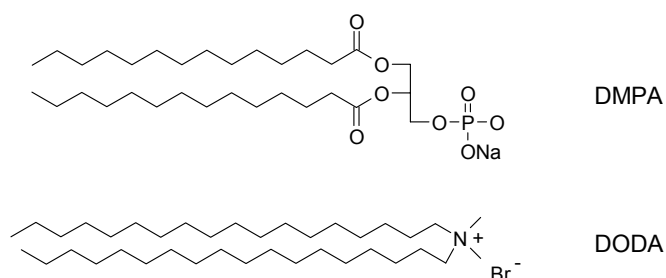


Abbildung 5-1: Struktur der verwendeten Amphiphile

Für die Untersuchungen mit kationischen Polyelektrolyten sind z.B. Fettsäuren wie Arachidinsäure oder Behensäure geeignet. Monoschichten dieser Amphiphile werden seit langem untersucht^[71, 114, 167-169]. Die Carbonsäurekopfgruppen liegen allerdings abhängig vom pH-Wert in einem unterschiedlichen Dissoziationsgrad vor und sind im betrachteten pH-Bereich (pH ~ 6,5) nicht vollständig dissoziiert. Um einen möglichen Einfluß des pH-Werts auszuschließen ist es daher sinnvoll ein Amphiphil zu verwenden, das zumindestens im betrachteten pH-Bereich dissoziiert vorliegt. Dies ist für Dimyristoylphosphatidsäure (DMPA)

der Fall. DMPA bildet ebenfalls langzeit- und übertragungsstabile Monoschichten aus und ist gut untersucht^[91, 170-174], da es den Lipiden, die die Zellmembran aufbauen, strukturell sehr ähnlich ist.

5.3 Synthesen

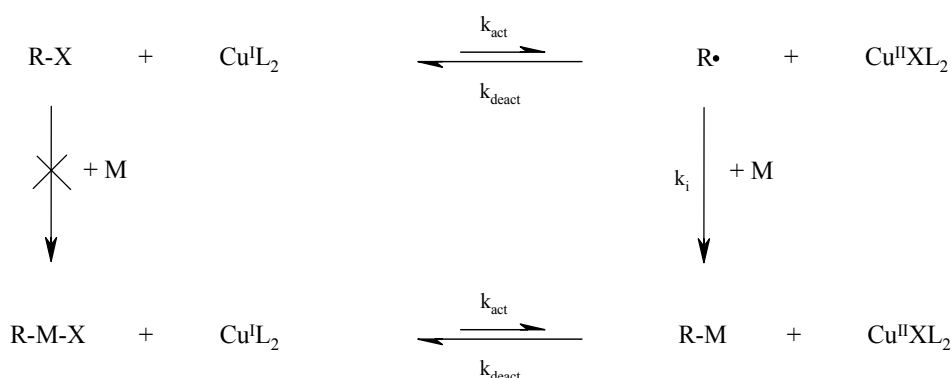
5.3.1 Die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP)

Die radikalische Polymerisation spielt in der industriellen Produktion von Polymeren eine dominierende Rolle. Dies hat seine Ursache u.a. in der einfachen Reaktionsführung, den einfachen Reaktionsbedingungen und der großen Zahl verschiedener, polymerisierbarer Monomere. Ein Nachteil radikalischer Polymerisationen ist aber die hohe Polydispersität der Polymere und die mangelnde Kontrolle über Architektur und Struktur der Makromoleküle. Die Herstellung von wohl definierten Polymeren war bislang den aufwendigeren „lebenden“ Polymerisationstechniken nach anionischem oder kationischem Mechanismus vorbehalten. Es war deswegen ein wichtiges Ziel der Polymerchemie diese Kontrolle über Polydispersität und Struktur auch auf radikalische Reaktionen anwenden zu können. In jüngerer Zeit sind Methoden wie ATRP (*atom transfer radical polymerization*)^[175-179], RAFT (*reversible addition-fragmentation transfer*)^[180] und die TEMPO (*Tetramethylpiperidinyloxy-Radikal*) vermittelte Polymerisation^[181, 182] entwickelt worden, die zur lebend/kontrolliert radikalischen Polymerisation einen wichtigen Beitrag leisten. Die verschiedenen Methoden basieren alle auf einem dynamischen Gleichgewicht zwischen wachsendem und schlafendem Kettenende, das auf der Seite des inaktiven Kettenendes liegt und so die Konzentration der freien Radikale gering hält^[176]. Im folgenden soll nur die von MATYJASZEWSKI vorgestellte^[175] und in dieser Arbeit verwendete lebend/kontrolliert radikalische Polymerisation nach dem Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) Mechanismus betrachtet werden.

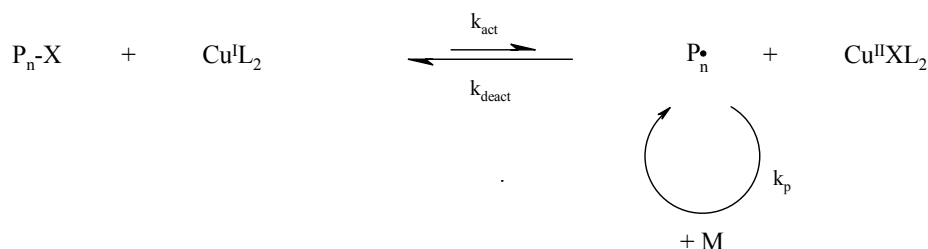
Das ATRP-System besteht aus einem Initiator, einem Metallhalogenid (zumeist ein Kupferhalogenid), das von organischen Liganden wie dem zweizähligen 2,2'-Bipyridin komplexiert wird, und dem Monomer. Der generelle Mechanismus der Reaktion ist in Schema 5-1 dargestellt. Initiierung und Kettenwachstum sind sich im Ablauf gleich. Durch Übertragung eines Halogenatoms vom Initiator bzw. dem Kettenende auf den Kupfer(I)-Komplex wird ein Radikal erzeugt, an das ein Monomer addiert werden kann. Die Übertragung des Halogenatoms ist ein schneller, dynamischer Gleichgewichtsprozeß, der auf der Seite des inaktiven Kettenendes liegt. Die Konzentration aktiver Radikale bleibt dadurch gering, so daß die Abbruchrate gegenüber der Wachstumsrate vernachlässigt werden kann. Der

diffusionskontrollierte Kettenabbruch durch Radikalkombination oder Kettenübertragung ist bei radikalischen Kettenreaktionen jedoch unvermeidlich und kann auch durch Wahl geeigneter Systeme nur reduziert, nicht aber völlig unterdrückt werden. Es erscheint daher sinnvoller von kontrollierter radikalischer Polymerisation zu sprechen. Um mittels kontrolliert radikalischer Polymerisation eine geringe Polydispersität zu erreichen, muß für das System die Bedingung erfüllt sein, daß der Austausch zwischen schlafendem und aktivem Kettenende schneller stattfindet, als das Kettenwachstum. Dann ist die Wachstumsrate für alle Kettenenden gleich.

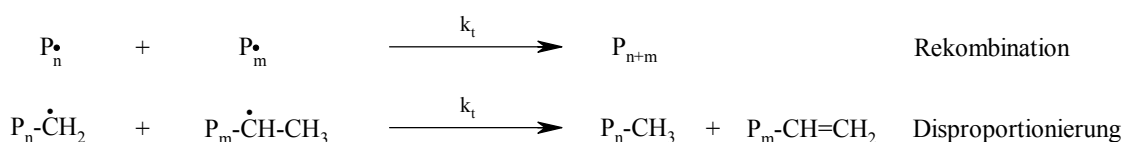
Initiierung:



Kettenwachstum:



Kettenabbruch:



Schema 5-1: Schematische Darstellung des ATRP-Mechanismus

Untersuchungen von MATYJASZEWSKI und Mitarbeitern haben gezeigt, daß in heterogenen Systemen die Polydispersität steigt^[183]. Dies wurde mit der geringeren Konzentration des

desaktivierenden Kupfer(II)-Komplexes in Lösung erklärt. Dadurch kommt es zu einer Anreicherung aktiver Kettenenden, die für die kontrolliert radikalische Polymerisation wichtige Bedingung der niedrigen Radikalkonzentration ist nicht mehr erfüllt. Die Löslichkeit des Katalysators läßt sich durch Wahl eines geeigneten Liganden beeinflussen. So können Bipyridinliganden mit langen Alkylketten in 4,4'-Position (z.B. 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin **12**) das Kupferhalogenid auch in unpolaren Medien vollständig solubilisieren^[175].

Der Vorteil der ATRP-Reaktion gegenüber anderen kontrolliert radikalischen Methoden ist, daß sie auf eine Vielzahl an Monomeren, wie Acrylate und Methacrylate, Vinylmonomere, Styrole und Acrylnitril angewendet werden kann^[184] und sowohl für die Herstellung von Homopolymeren als auch von Copolymeren geeignet ist^[185, 186]. Acrylsäure und Methacrylsäure, zwei technisch wichtige Monomere, können nach dem ATRP-Mechanismus hingegen nicht polymerisiert werden. Diese Monomere reagieren mit dem Kupfer(II)-Komplex zu den entsprechenden Carboxylaten, wodurch die ATRP-Reaktion unterbunden wird. Allerdings können die homologen tert-Butylester, die sich leicht verseifen lassen, polymerisiert werden^[187]. LADAVIÈRE et al. konnten kürzlich zeigen, daß eine direkte Polymerisation von Acrylsäure nach dem RAFT-Mechanismus möglich ist. Die so hergestellte Polyacrylsäure zeigt jedoch nur bei sehr niedriger Molmasse eine geringe Polydispersität, wie sie für einen kontrollierten Mechanismus zu erwarten ist^[188].

Ein weiterer Vorteil der ATRP-Reaktion ist, daß Initiator- und Katalysatorsysteme kommerziell erhältlich oder mit geringem Aufwand herzustellen sind. Im Vergleich zu den lebend ionischen Polymerisationstechniken ist die Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus auch in Anwesenheit von z.B. protischen Substanzen durchführbar. Protische Substanzen haben in geringen Konzentrationen keinen oder nur einen geringen Einfluß. Jedoch darf bei der Reaktion kein Radikalfänger, wie z.B. Sauerstoff, zugegen sein^[178]. Die Polymerisation kann in Substanz und einer Reihe von Lösungsmitteln durchgeführt werden. Während die meisten Lösungsmittel die Reaktion erheblich verlangsamen, haben MATYJASZEWSKI et al. gezeigt, daß Lösemittel wie Ethylencarbonat die Reaktion gegenüber der Polymerisation in Substanz sogar beschleunigen können^[183]. Die Vielzahl der Arbeiten, die sich mit der ATRP-Reaktion beschäftigen, hat dazu geführt, daß es bereits Ansätze gibt, die Halogenendgruppen *in situ* zu dehalogenieren^[189] oder direkt in andere funktionelle Gruppen zu überführen^[190], um die Polymere mit weiteren Reaktionstechniken modifizieren zu können.

Die ATRP ist in den letzten Jahren erheblich weiterentwickelt worden^[191]. Dies hat auf der einen Seite zu einem tieferen Verständnis des Reaktionsmechanismus und seiner Kinetik geführt^[192, 193]. Auf der experimentellen Seite sind neue Systeme entwickelt worden, die eine Erniedrigung

der Reaktionstemperatur^[194] oder die ATRP in wässrigem Medium erlauben^[195]. Auch wenn dabei noch nicht alle Einzelheiten beherrscht werden^[196], finden in jüngster Zeit immer wieder Arbeiten Aufmerksamkeit, die sich mit der ATR-Polymerisation zur Herstellung anwendungsspezifischer Polymere^[197] oder der gezielten Modifizierung von Oberflächen^[198, 199] befassen und diese Reaktion ein weiteres Stück von der akademischen Methode zur anwendungsrelevanten Polymerisationstechnik ausdehnen.

5.3.2 *Darstellung der Initiatoren*

Um Polymere unterschiedlicher Molekülarchitekturen herzustellen sind multifunktionale Initiatoren entwickelt worden, die in der ATRP eingesetzt werden können. Eine Route zu solchen Initiatoren liegt in der Verwendung von Calixarenen als Initiator-kern, die in verschiedenen Ringgrößen kommerziell erhältlich sind, so daß die Armzahl relativ einfach, aber gezielt, einstellbar ist. GNANOU und SAWAMOTO haben unabhängig voneinander solche Systeme vorgestellt und für die ATRP eingesetzt^[200, 201].

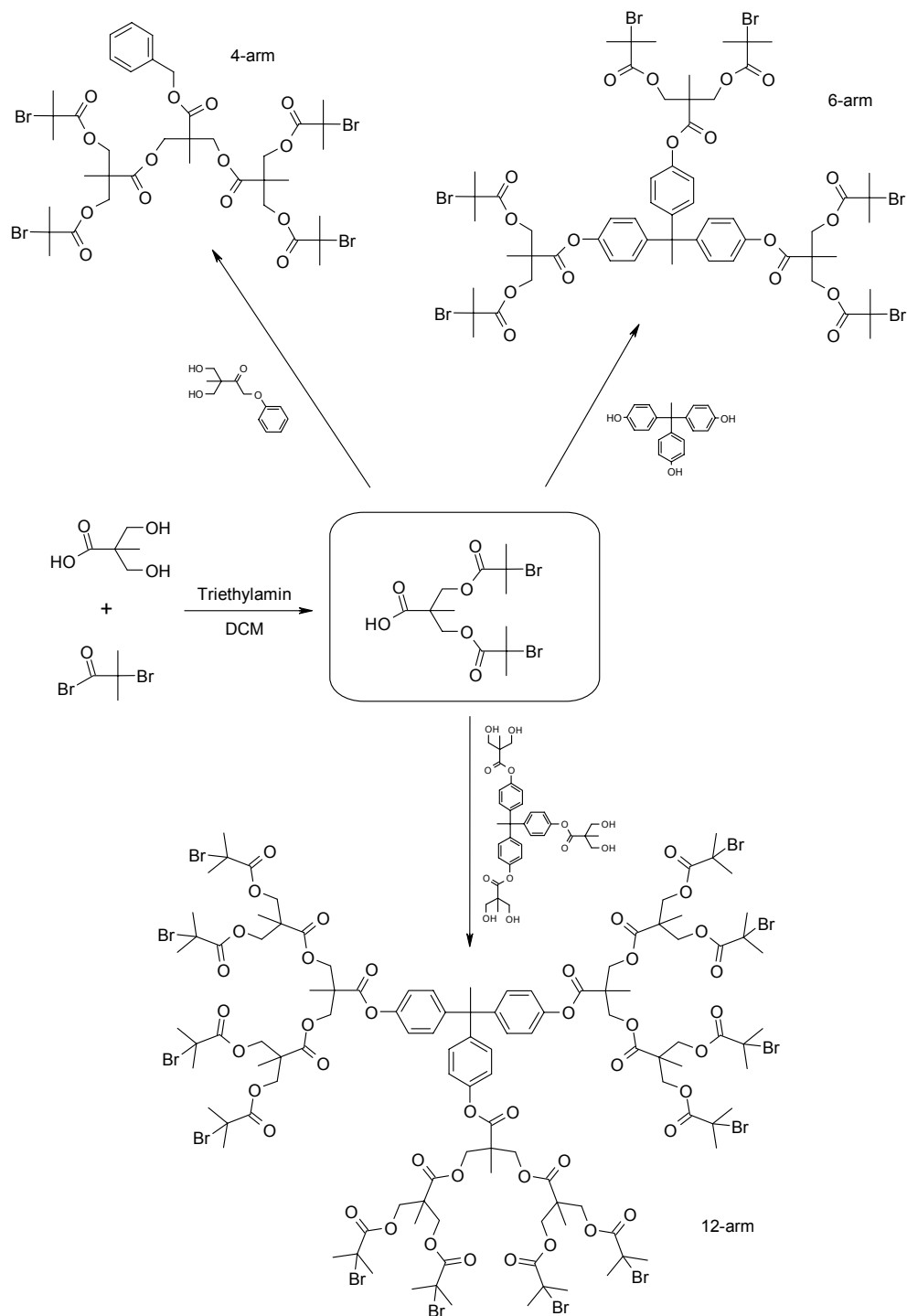
Einen anderen Weg zu sternförmigen Polymeren mittels ATRP haben HEISE et al. vorgestellt. Sie gehen von dendritisch aufgebauten Initiatoren aus, die bis zu 12 Arme initiieren können^[202, 203]. Diese multifunktionellen Initiatoren sollen auch in dieser Arbeit verwendet werden.

Aufgrund ihres dendritischen Aufbaus erfolgt die Synthese der unterschiedlichen Initiatoren nach demselben Prinzip. Ein Überblick über die Darstellung der Initiatoren für die Polymerisation von tert-Butylacrylat ist in Schema 5-2 zu sehen. Die komplexe Struktur macht eine Benennung der multifunktionalen Initiatoren schwierig. Der Einfachheit halber werden sie im folgenden deshalb nur 4-arm, 6-arm und 12-arm Initiator genannt.

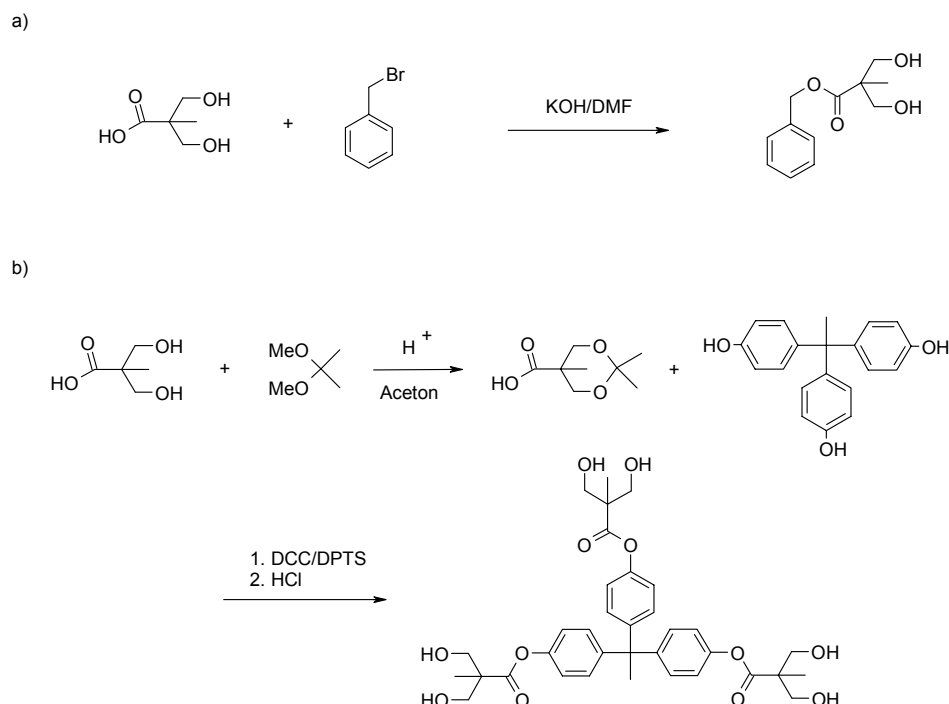
Die zentrale Baueinheit bei der gewählten Initiatorsynthese ist die AB₂-Einheit Bis-(2-brom-2-methylpropionylmethyl)propionsäure. Diese wird in einem Schritt aus 2-Brom-2-methylpropionylbromid und Bis-(hydroxymethyl)propionsäure hergestellt^[204]. Da das Säurebromid zum Teil zur Säure hydrolysiert, muß dieses Nebenprodukt durch Extraktion mit heißem Wasser entfernt werden. Die vollständige Entfernung der 2-Brom-2-methylpropionsäure kann durch ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt werden.

Mit geeigneten „Initiator-kernen“ kann diese AB₂-Einheit direkt zu einem multifunktionalen Initiator umgesetzt werden. Dies erfolgt über eine durch Dicyclohexylarbodiimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)-pyridinium-4-toluolsulfonat (DPTS) vermittelte Veresterung bei Raumtemperatur^[205]. Im Fall des 6-arm Initiators kann die AB₂-Einheit mit dem kommerziell erhältlichen Tris-(phenylhydroxy)ethan direkt umgesetzt werden. Für die Darstellung des 4-arm bzw. 12-arm Initiators müssen die „Initiatorkerne“ synthetisiert werden (s. Schema 5-3). Der 4-arm Initiator-kern wird in einem Schritt durch Veresterung von Bis-(hydroxymethyl)-

propionsäure mit Benzylbromid erhalten^[206]. Der 12-arm Initiator kern wird in einer zweistufigen Synthese dargestellt^[202]. Zunächst müssen die Hydroxygruppen der Bis-(hydroxymethyl)-propionsäure mit Dimethoxypropan geschützt werden, bevor sie in einer Veresterung mit Tris-(phenylhydroxy)ethan eingesetzt werden kann. Die Veresterung wird wie auch bei der Darstellung der Initiatoren bei Raumtemperatur und DCC/DPTS-vermittelt durchgeführt.

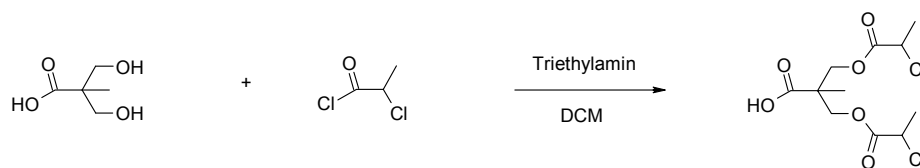


Schema 5-2: Synthese der multifunktionalen Initiatoren



Schema 5-3: a) Synthese des 4-arm Initiatorkerns b) Synthese des 12-arm Initiatorkerns

Für die ATR-Polymerisation von 4-Vinylpyridin werden Initiatoren mit Chlorendgruppen benötigt^[207] (vgl. dazu Abschnitt 5.3.5). Diese können analog zu den Brominitiatoren hergestellt werden. Anstatt 2-Brom-2-methylpropionylbromid wird jedoch Chlorpropionylchlorid verwendet, da dies im Gegensatz zum direkten Analogon 2-Chlor-2-methylpropionylchlorid kommerziell erhältlich ist. Dies führt zu einer leicht veränderten AB₂-Einheit (s. Schema 5-4). Alle weiteren Schritte entsprechen den Synthesen für die verschiedenen Initiatoren mit Bromendgruppe.



Schema 5-4: Synthese der AB₂-Einheit für Initiatoren mit Chlorendgruppe

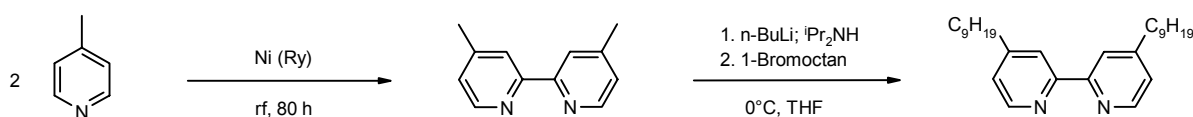
5.3.3 Darstellung der Liganden

In der vorliegenden Arbeit werden zwei verschiedene Liganden verwendet, um das für die ATRP benötigte Kupferhalogenid im Reaktionsmedium zu solubilisieren. Für die Synthese von

Poly(*tert*-butylacrylat) wird 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin verwendet. Für die Polymerisation des polareren Vinylpyridins wird Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN) eingesetzt.

Darstellung von 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin

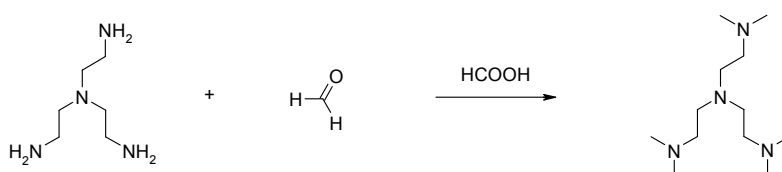
Ein für die ATR-Polymerisation von Acrylaten gut geeigneter Ligand ist das 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin (dNbipy), das in zwei Schritten synthetisiert wird. Zunächst wird 4-Methylpyridin mit Raney-Nickel als Katalysator zum 2,2'-Bipyridin gekuppelt^[208, 209]. Zur Einführung der Alkylseitenketten wird das 2,2'-Bipyridin mit 1-Bromooctan und Lithiumdiisopropylamid (LDA) als starker Base zum 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin (dNbipy) umgesetzt^[210].



Schema 5-5: Synthese des Liganden für die ATR-Polymerisation von *tert*-Butylacrylat

Darstellung von Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN)

4-Vinylpyridin kann mit verschiedenen Liganden lebend radikalisch polymerisiert werden. MATYJASZEWSKI et al. haben gezeigt, daß Me₆TREN am besten geeignet ist^[207]. Der Ligand wird in Anlehnung an die Synthese nach CIAMPOLINI hergestellt^[211]. Me₆TREN kann in einem Schritt aus Tris-(2-aminoethyl)amin und einer 37%igen Formaldehydlösung hergestellt werden. Mit Ameisensäure als aktivierendes Reagenz werden die Aminogruppen des Tris-(2-aminoethyl)amins zum Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin methyliert.

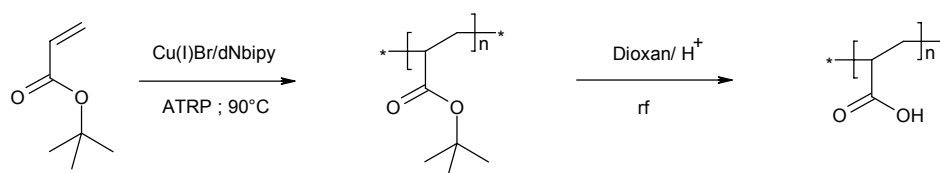


Schema 5-6: Synthese des Liganden für die ATR-Polymerisation von 4-Vinylpyridin

5.3.4 Darstellung der Polyacrylsäuren

Polyacrylsäuren sind nicht direkt aus der ATRP-Reaktion zugänglich. Die Darstellung erfolgt deshalb über die Polymerisation von *tert*-Butylacrylat und anschließender polymeranaloger Verseifung. Eine ausführliche Beschreibung der Synthese und Charakterisierung ist in [12] zu finden. Neben der Route mit dNbipy als Ligand sind mittlerweile auch andere Systeme für die

ATRP von tert-Butylacrylat untersucht worden^[193], wie z.B. Pentamethyl-diethylentriamin (PMDETA) oder Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN)^[186, 212]. Die Polymerisation kann durch Verwendung dieser Liganden beschleunigt und bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden. Die höhere Reaktivität erschwert jedoch die kontrollierte Polymerisation. Darüber hinaus macht die höhere Polarität dieser Verbindungen eine Abtrennung des Katalysatorsystems vom Polymer bei der Verwendung von Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran schwierig. Eigene Experimente mit PMDETA und Me₆TREN als Liganden haben gezeigt, daß sich die erhaltenen Polymere in ihren Eigenschaften nicht signifikant unterscheiden. Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Polyacrylsäuren wurden deshalb über den bereits bekannten Weg mit CuBr/dNbipy hergestellt.

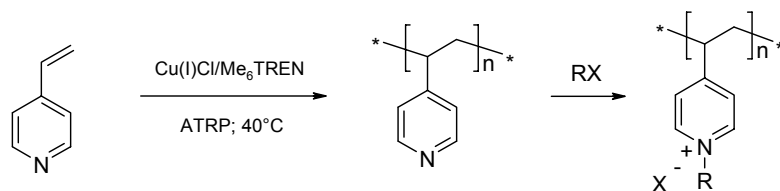


Schema 5-7: allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung der Polyacrylsäuren

5.3.5 Darstellung der quartärnisierten Vinylpyridine

Die ATR-Polymerisation von 4-Vinylpyridin oder Vinylpyridinen generell hat gegenüber anderen ATR-Polymerisationen das Problem, daß sowohl Monomer als auch Polymer stark koordinierende Liganden für das verwendete Kupferhalogenid sind. Pyridinkoordinierte Kupferkomplexe sind keine effektiven Katalysatoren für die ATRP. Die kontrolliert/lebend radikalische Polymerisation von 4-Vinylpyridin erfordert daher ein geeignetes Reaktionssystem. MATYJASZEWSKI et al. haben dazu verschiedene Kombinationen aus Ligand, Metallhalogenid und Reaktionsmedium untersucht^[207]. Als bestes System hat sich CuCl komplexiert mit Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN) und Isopropanol als Lösungsmittel zur Polymerisation herausgestellt. Aufgrund der schwächeren Nukleophilie des Chlorids ist die Zahl der Neben- und Abbruchreaktionen mit der Pyridineinheit gegenüber einem System mit CuBr minimiert. Die gegenüber Vinylpyridin größere komplexierende Wirkung des Liganden Me₆TREN erhöht zudem die Konzentration des Kupferkomplexes in der Reaktionsmischung. Isopropanol hilft als protisches Lösungsmittel das Monomer besser zu lösen. Dies macht sich dadurch bemerkbar, daß sich die tiefbraune Farbe der Kupfer/Pyridin-Komplexe bei Zugabe von Isopropanol zum Gelb/Grün des Kupfer/Me₆TREN-Komplexes verschiebt. Die Reaktivität des Initiatorsystems ist ausreichend, um die Polymerisation bei niedrigen Temperaturen durchzuführen. Auf diese Weise

werden mit dem 4-arm, 6-arm und 12-arm Initiator Polyvinylpyridine vergleichbarer Molmasse hergestellt⁴.



Schema 5-8: allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung quartärnisierter Poly(4-vinylpyridine)

Da sich die Charakterisierung von Polyelektrolyten mittels GPC und Lichtstreuung in der Praxis als schwierig erweist, werden die Polyvinylpyridine vor der Quartärnisierung mit diesen Methoden untersucht. In Tabelle 5-2 sind die mittleren Molmassen und Trägheitsradien für die verwendeten Polyvinylpyridine zusammengefaßt.

Tabelle 5-2: Molmassenmittelwerte und Trägheitsradien für lineare und sternförmige Poly(4-vinylpyridine)

Polymer	M_n (GPC)	M_w (GPC)	Uneinheitlichkeit	M_w (SLS)	$\langle R_g \rangle$ [nm]
linear	57.900	92.200	0,37	88.500	74
4-arm	54.700	81.600	0,32	95.400	47
6-arm	44.000	64.200	0,31	91.200	43
12-arm	51.300	64.900	0,21	118.000	16

Aus der Charakterisierung der Polymere geht hervor, daß der Trägheitsradius der sternförmigen Polyvinylpyridine mit der Armzahl sinkt, d.h., daß der globuläre Charakter dieser Polymere zunimmt. Mit der Zunahme des globulären Charakters wird die Bestimmung der Molmasse mittels GPC bei Verwendung linearer Standards zur Eichung ungenauer. Sternpolymere besitzen im Vergleich zu linearen Polymeren gleicher Molmasse ein kleineres hydrodynamisches Volumen. Dies äußert sich in den beobachteten, niedriger werdenden Werten der mittels GPC erhaltenen Molmassen.

Die Quartärnisierung der Polyvinylpyridine erfolgt durch Umsetzung mit Methyljodid bzw. Propylbromid in Nitromethan^[147]. Der vollständige Umsatz der Quartärnisierung kann durch das Verschwinden der Banden bei 1596 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} und 814 cm^{-1} IR-spektroskopisch verfolgt werden.

⁴ Lineares Poly(4-vinylpyridin) einer Molmasse von $M_n \sim 60.000\text{ g/mol}$ wurde gekauft.

6 Untersuchung von *in situ*-Komplexen

In der vorliegenden Arbeit sollen Amphiphilmonoschichten als Modelloberflächen für die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption verwendet werden. Dies setzt voraus, daß es detektierbare Unterschiede im Verhalten zwischen der reinen Amphiphilmonoschicht und der Komplexmonoschicht gibt, die zunächst untersucht werden müssen. In diesem Abschnitt sollen daher die Eigenschaften der verwendeten Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexe an der Luft/Wasser-Grenzfläche betrachtet werden. Die Komplexe werden durch Spreiten der entsprechenden Amphiphillösung auf polyelektrolythaltiger Subphase hergestellt (*in situ*-Komplexe) und mit der Monoschicht auf reinem Wasser verglichen. Die Untersuchungen sollen einen Hinweis auf die zu erwartenden Änderungen bei der Polyelektrolytadsorption geben und erste Anhaltspunkte auf die Wechselwirkungen zwischen Polyelektrolyt und Monoschicht liefern.

Allgemeine Vorgehensweise

Die Untersuchung des Monoschichtverhaltens erfolgt immer nach den gleichen Bedingungen, um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Die Amphiphillösung wird auf Wasser bzw. der Polyelektrolyt-Subphase gespreitet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels (ca. 15 min) wird die Monoschicht komprimiert und der Verlauf der Schub-Flächen-Isotherme am Rechner aufgezeichnet.

6.1 *In situ*-Komplexe mit Polyacrylsäure

6.1.1 *Monoschichtverhalten*

Das Monoschichtverhalten von DODA ist in der Literatur bereits mehrfach beschrieben worden^[79, 143, 163-165, 213]. Die Schub-Flächen-Isotherme des Amphiphils auf Wasser (vgl. Abbildung 6-1) spiegelt das literaturbekannte Verhalten wieder: bei ca. 135 \AA^2 beginnt ein langsamer Druckanstieg, der auf eine flüssig-expandierte Phase zurückzuführen ist. Die Monoschicht durchläuft einen Phasenübergang erster Ordnung ($\sim 86 \text{ \AA}^2 - 64 \text{ \AA}^2$) und geht in eine flüssig kondensierte Phase über. Der durch Extrapolation ermittelte Platzbedarf pro Amphiphilmolekül beträgt 69 \AA^2 . Von anderen Arbeitsgruppen wurde unter vergleichbaren Bedingungen ein Platzbedarf von 64 \AA^2 ^[163, 213], 66 \AA^2 ^[165] bzw. 68 \AA^2 ^[143] ermittelt. Die geringen Abweichungen können mit Temperaturschwankungen erklärt werden, die den Isothermenverlauf stark beeinflussen können^[164]. Neben der Temperatur haben auch Fremdsalzgehalt^[165] und Art der Gegenionen^[213] Einfluß auf das Phasenverhalten und den Platzbedarf.

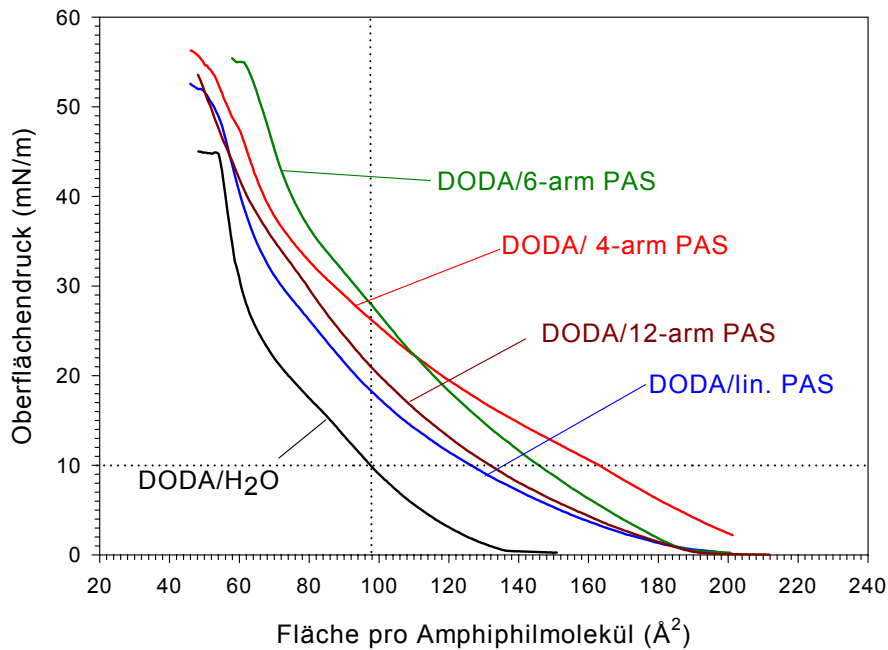


Abbildung 6-1: Schub-Flächen-Isothermen für DODA auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase (Subphasentemperatur: 20°; pH-Wert s. Tabelle 6-1)

Tabelle 6-1: Charakteristische Größen für die Monoschicht des Amphiphils DODA auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase

Subphase	A_0 [\AA^2]	A_c [\AA^2]	π_c [mN/m]	pH-Wert
H ₂ O	69 ± 1	56 ± 1	45 ± 1	$5,90 \pm 0,01$
PAS, linear	84 ± 1	57 ± 1	50 ± 1	$5,20 \pm 0,01$
PAS, 4-arm	99 ± 1	62 ± 1	47 ± 1	$5,41 \pm 0,01$
PAS, 6-arm	104 ± 1	64 ± 1	55 ± 1	$5,43 \pm 0,01$
PAS, 12-arm	102 ± 1	50 ± 1	53 ± 1	$4,95 \pm 0,01$

Der Platzbedarf des DODA ist mit $64 - 69 \text{ \AA}^2$ deutlich höher als es für eine dichte Anordnung zweier Alkylketten zu erwarten ist ($\sim 40 \text{ \AA}^2$ ^[214]). Dies wird zum einen auf die gegenseitige Abstoßung der gleichnamig geladenen Kopfgruppen und die Hydratation der Kopfgruppen und ihrer Gegenionen zurückgeführt ^[163]. Zum anderen haben Strukturuntersuchungen gezeigt, daß die Alkylketten des DODA im Kristall im Winkel von 45° zur Oberflächennormalen vorliegen, was zu einer minimal benötigten Fläche von 55 \AA^2 pro Molekül führt ^[162]. Der am Kollapsunkt ermittelte Platzbedarf A_c (56 \AA^2) spiegelt diesen Wert wieder.

Auf einer Subphase, die Polyacrylsäure enthält, zeigen die Schub-Flächen-Isothermen gegenüber der Isotherme auf reinem Wasser einen abweichenden Kurvenverlauf, was auf eine geänderte Struktur in der Komplex-Monoschicht schließen läßt. Unabhängig von der Polymerarchitektur

der verwendeten Polyacrylsäure ergibt sich eine Vergrößerung des Platzbedarfs A_0 pro Molekül, d.h., die Monoschichtstruktur wird durch den Polyelektrolyten bestimmt. Die Anbindung des Polyelektrolyten führt zwar zu einer Aufweitung der Monoschicht (d.h., zur Vergrößerung der benötigten Fläche pro Molekül), der Anstieg des Kollapsdrucks π_c für die untersuchten Systeme weist aber gleichzeitig auf eine Stabilisierung der Amphiphilmonoschicht durch die Komplexierung hin. Alle Kurven zeigen einen langsamen Anstieg des Oberflächendrucks, was auf das Vorliegen flüssig-expandierter Phasen hindeutet und die Aufweitung der Monoschichtstruktur durch die komplexierte Polyacrylsäure unterstreicht.

Die für Polyacrylsäure beobachtete Aufweitung der Monoschicht ist unerwartet. Andere flexibelkettige Polyelektrolyte, wie z.B. PSS, bewirken durch die Komplexierung keine Zunahme sondern eine Verringerung des Platzbedarfs. Durch die Ladungskompensation wird die elektrostatische Abstoßung der gleichnamig geladenen Kopfgruppen in der Amphiphilmonoschicht vermindert und es kommt zu einer Entspannung der Monoschicht^[215]. Die benötigte Fläche pro Molekül wird dadurch verringert. Im vorliegenden Fall muß deshalb eine andere Einflußgröße dem Effekt der Ladungskompensation entgegenwirken und die Vergrößerung des Platzbedarfs pro Molekül bewirken. Bevor ein möglicher struktureller Einfluß der Sternpolymere diskutiert wird, soll zunächst nur das System mit linearer Polyacrylsäure betrachtet werden und nach Erklärungsansätzen für die beobachtete Expansion der Monoschicht gesucht werden.

In situ-Komplexe mit linearer Polyacrylsäure

Talroze^[78] und Shimomura^[79] finden in ihren Untersuchungen an Polyacrylsäure-Komplex-Monoschichten ebenfalls eine Erhöhung des Platzbedarfs pro Amphiphilmolekül gegenüber der Monoschicht auf reinem Wasser. Sie erklären dies mit einer Anreicherung nicht komplexierter Carboxylgruppen an der Oberfläche. Es ist bekannt, daß Polyacrylsäure im untersuchten pH-Bereich Oberflächenaktivität zeigen kann^[69]. Ishimuro und Ueberreiter haben in ihren Untersuchungen gezeigt, daß nur undissoziierte Carboxylgruppen oberflächenaktiv sind. Mit steigendem pH-Wert sollte der Platzbedarf deswegen abnehmen, da immer mehr Säuregruppen dissoziieren, sich nicht mehr an der Grenzfläche anlagern, sondern als Carboxylatgruppen in der Subphase solvatisiert werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden deshalb Schub-Flächen-Isothermen von DODA auf Polyacrylsäure-Subphasen verschiedener pH-Werte aufgenommen⁵. Die unterschiedlichen Isothermen sind in Abbildung 6-2 dargestellt.

⁵ Als Subphase wurden Lösungen gleichen Polyacrylsäuregehalts verwendet. Zur Einstellung des pH-Werts wurden 0, 100 bzw. 150 µl Natronlauge (1 M) zugesetzt.

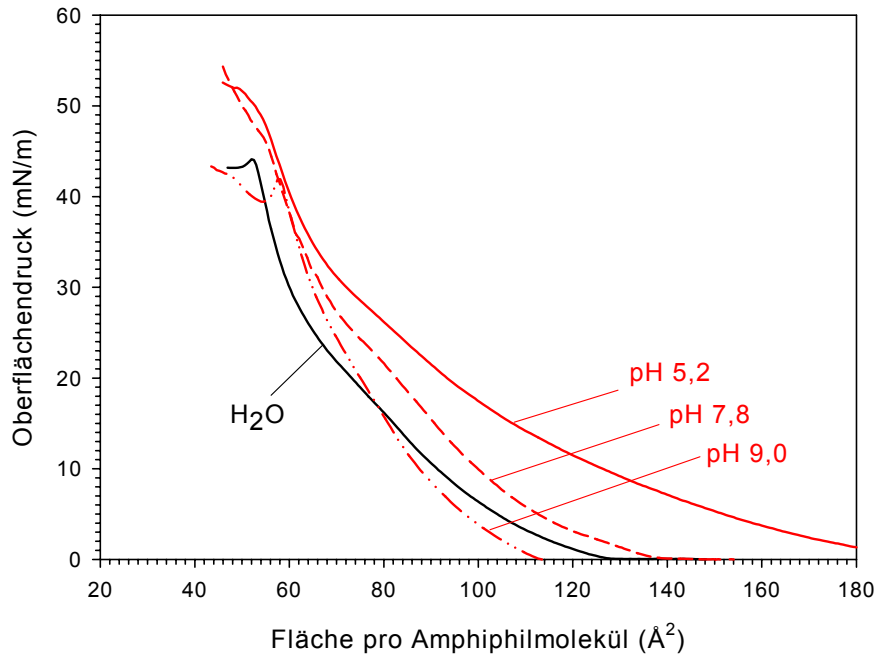


Abbildung 6-2: Schub-Flächen-Isothermen für DODA auf Wasser und Subphasen linearer Polyacrylsäure bei unterschiedlichen pH-Werten (Subphasentemperatur :20°C)

Tabelle 6-2: Charakteristische Größen für Monoschichten von DODA auf Subphasen linearer Polyacrylsäuren bei unterschiedlichen pH-Werten

Subphase	A_0 [\AA^2]	A_c [\AA^2]	π_c [mN/m]
H ₂ O	70 ± 1	54 ± 1	44 ± 1
PAS, pH 5,2	84 ± 1	57 ± 1	50 ± 1
PAS, pH 7,8	81 ± 1	56 ± 1	46 ± 1
PAS, pH 9,0	79 ± 1	58 ± 1	42 ± 1

Die Änderung des Platzbedarfs mit dem pH-Wert entspricht der Erwartung. Die benötigte Fläche pro Amphiphilmolekül sinkt von 84 \AA^2 bei pH 5,2 über 81 \AA^2 (pH 7,8) auf 79 \AA^2 bei pH 9,0. Der Platzbedarf am Kollapsdruck ist hingegen unabhängig vom pH-Wert. Der Kollapsdruck sinkt mit ansteigender Basizität, was auf eine Destabilisierung der Komplexmonoschicht mit steigendem pH-Wert hindeutet. Der unterschiedliche Verlauf der Isothermen bei unterschiedlichem pH-Wert dokumentiert auch den entscheidenden Einfluß, den der pH-Wert auf Komplexmonoschichten mit Polyacrylsäure hat. Während bei pH 5,2 (pH-Wert der reinen, gelösten Säure) der langsame Anstieg der Schub-Flächen-Isotherme (Beginn des Druckanstiegs bei $\sim 202 \text{ \AA}^2$) auf eine sehr expandierte Phase hindeutet und der Übergang zur kondensierten Phase nur schwach zu

erkennen ist ($\sim 90 - 66 \text{ \AA}^2$), ist der Anstieg des Oberflächendrucks bei pH 7,8 steiler (Beginn bei $\sim 138 \text{ \AA}^2$) und der Phasenübergang deutlicher ausgeprägt ($\sim 98 - 70 \text{ \AA}^2$). Bei einem pH-Wert von 9,0 zeigt der Verlauf der Schub-Flächen-Isotherme den steilsten Anstieg (Beginn des Druckanstiegs bei $\sim 112 \text{ \AA}^2$). Der Phasenübergang in die kondensierte Phase ist kaum zu erkennen ($\sim 84 - 70 \text{ \AA}^2$). Der sukzessiv steilere Verlauf der π/A -Isothermen mit steigendem pH-Wert deutet auf den Rückgang der Ausbildung expandierter Phasen und der stärkeren Neigung zu kondensierten Phasen, d.h. der dichteren Packung der Moleküle in der Monoschicht, da sich weniger unkomplexierte Säuregruppen an der Grenzfläche anlagern. Abbildung 6-3 verdeutlicht eine mögliche Struktur bei niedrigem und hohem pH-Wert.

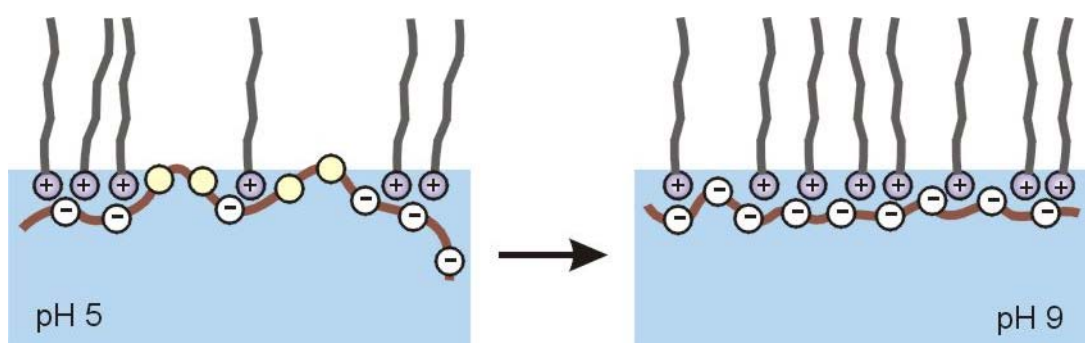


Abbildung 6-3: Strukturmodell für die Komplexmonoschicht von DODA und linearer Polyacrylsäure bei unterschiedlichem pH-Wert

Da Polyacrylsäure bei hohen pH-Werten größtenteils deprotoniert vorliegt, nähert sich das Monoschichtverhalten dem starker Polyelektrolyte an. Die Abnahme des Platzbedarfs bestätigt dies. Dennoch übt der Polyelektrolyt bei hohen pH-Werten einen sichtbaren Einfluß auf die Monoschicht aus, da die benötigte Fläche pro Amphiphilmolekül noch über der der reinen Monoschicht liegt. An der Grenzfläche kann es zu Abweichungen vom pH-Wert der reinen Lösung kommen. So wurde beobachtet, daß Polyacrylsäure in adsorbierten Schichten eine größere Acidität besitzt als in Lösung^[216]. Es ist daher nicht auszuschließen, daß noch unprotonierte Säuregruppen vorliegen, die sich an der Oberfläche anlagern und so den Platzbedarf erhöhen.

Neben einer Erhöhung der benötigten Fläche pro Amphiphil durch Einlagerung von Teilen des Polyelektrolyten in die Monoschicht ist auch eine Vergrößerung des Platzbedarfs aufgrund sterischer Ursachen vorstellbar. Im einfachsten Fall sind räumlich fixierte Ladungen am Polyelektrolyten, die einen großen Abstand zueinander besitzen, Grund für eine Aufweitung der Monoschicht. ENGELKING beschreibt dieses Verhalten für eine Komplex-Monoschicht aus DODA und dem kettensteifen Poly(p-phenylen)-Derivat PPPS^[10]. In flexibelkettigen

Polyelektrolyten wie Polyacrylsäure sind die Ladungsabstände in der Regel gering. Durch die Beweglichkeit der Polymerkette besteht zudem eine gewisse Variabilität bei der Anordnung der Ladungen. Die Komplex-Monoschicht eines Amphiphils mit einem flexiblen Polyelektrolyten sollte deshalb eher eine dicht gepackte Struktur einnehmen als ein Komplex mit einem kettensteifen Polymer. Mit wachsender Rigidität des Polymerrückgrates sollte eine Aufweitung zunehmend begünstigt sein, besonders wenn ein Mißverhältnis zwischen Amphiphilquerschnitt und Ladungsabstand besteht (z.B.: Amphiphilquerschnitt: 6 Å, Ladungsabstand: 4 Å; eine dichte Packung des Amphiphils ist in diesem Fall nur möglich, wenn die Flexibilität des Polyelektrolyten dies zuläßt).

Aus dem ermittelten Platzbedarf von DODA auf Wasser (70 Å²) ergibt sich eine Querschnittslänge von ungefähr 8,4 Å. Eine einfache Abschätzung zum Ladungsabstand in Polyacrylsäure zeigt, daß dieser zwischen 3,6 Å und 4,9 Å liegt^[217]. Der Mittelwert von 4,25 Å entspricht in etwa der Hälfte des Molekülquerschnitts von DODA. Somit kann angenommen werden, daß nur jede zweite Ladung der Polyacrylsäure komplexiert ist, aber nur eine geringe Aufweitung durch sterische Gründe induziert wird.

In situ-Komplexe mit sternförmigen Polyacrylsäuren

Die Ansätze zur Erklärung des erhöhten Flächenbedarfs in DODA/PAS-Monoschichten, die für lineare Polyacrylsäure diskutiert wurden, sollten prinzipiell auch für sternförmige Polyelektrolyte gelten. Eine Anlagerung unkomplexierter Säuregruppen an die Luft/Wasser-Grenzfläche und damit eine Insertion in die Amphiphilmonoschicht sollte ebenso möglich sein, wenn die Polyacrylsäurekette an einen Kern angebunden ist. Die Unterschiede im Monoschichtverhalten linearer und sternförmiger Polyacrylsäuren (vgl. dazu Abbildung 6-1 und Tabelle 6-1) haben daher wahrscheinlich strukturelle Ursachen.

Die Komplexierung mit sternförmigen Polyacrylsäuren bewirkt generell einen größeren Anstieg des Platzbedarfs pro Molekül in der DODA-Monoschicht als es für lineare Polyacrylsäure vergleichbarer Molmasse der Fall ist. Dabei steigt der benötigte Platzbedarf zunächst mit der Zahl der Arme der Sternpolymere an. Der 12-arm setzt diesen Trend nicht fort, mit 102 Å² ist sogar ein leichter Rückgang im Flächenbedarf gegenüber dem 6-arm-Polymer (104 Å²) zu verzeichnen.

Eine Ursache für die Zunahme des Platzbedarfs kann die Insertion des Initiator-kerns der Sternpolymere in die Monoschicht aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zu den Alkylresten des Amphiphils sein. Untersuchungen von JUNG et al. haben gezeigt, daß dendritische Moleküle an hydrophilen Oberflächen wie einer Wasseroberfläche dazu neigen, die Kontaktfläche ihrer hydrophoben Anteile zu minimieren und sie dazu senkrecht zur Oberfläche anordnen oder aus

der Wassersubphase herausdrücken^[121]. Bei einem derartigen Verhalten sollte die Zunahme des Platzbedarfs mit dem Querschnitt des Kerns steigen. Für die verwendeten Systeme wächst der Durchmesser des Initiator-kerns von ca. 15 Å (4-arm) über 20 Å (6-arm) auf 26 Å (12-arm). Für das 4-arm- bzw. 6-arm-Polymer korreliert der wachsende Kerndurchmesser mit der Zunahme des Platzbedarfs (Anstieg von 84 auf 99 Å² bzw. 84 auf 104 Å²). Die Komplexbildung mit 12-arm-Polyacrylsäure bewirkt zwar auch eine Aufweitung der Monoschicht, jedoch ist diese nicht größer als bei 6-arm-Polyacrylsäure. Dies zeigt, daß eine Insertion in die Monoschicht nicht die einzige Größe sein kann, die für den unterschiedlichen Platzbedarf zwischen sternförmiger und linearer Polyacrylsäure verantwortlich ist.

Ein weiterer Grund für die mit wachsender Armzahl zunehmende Fläche pro Amphiphilmolekül kann die steigende Inkompressibilität sternförmiger Polyelektrolyte sein. Anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 6-4 soll dies erklärt werden. Betrachtet wird eine Querschnittsfläche des Radius r , die das Polymer ausfüllt. Bei einer flexiblen Kette ist die Kompression dieser Fläche im wesentlichen durch den Durchmesser der Kette limitiert. Sternpolymere sind über einen gemeinsamen Kern verknüpft, der die Anordnungsmöglichkeiten der Arme einschränkt. Die Abbildung verdeutlicht, daß die Armdichte um den Kern mit der Zahl der Arme größer wird, d.h., die Beweglichkeit der Ketten wird geringer. Einem äußeren Druck durch Kompression können die Arme zunehmend schlechter ausweichen. Bei entsprechend hoher Armdichte sollte das Molekül immer kompakter werden, bis die Querschnittsfläche durch Kompression kaum noch verändert werden kann und vor allem von der Länge der Arme bestimmt wird. Bei Polyelektrolyten ist die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ketten ein weiterer Faktor, der einer dichten Anordnung der Arme entgegen wirkt. Für geladene Sternpolymere ist daher bereits bei geringen Armzahlen ein Anstieg der Inkompressibilität zu erwarten. Für die Fläche, die ein Amphiphil in der Komplex-Monoschicht einnimmt, bedeutet das, daß mit steigender Armzahl der Platzbedarf stärker von der Querschnittsfläche des Polymers bestimmt wird. Wenn diese größer ist, als die des Amphiphils, sollte der Platzbedarf pro Molekül mit der Armzahl wachsen. Für 4-arm- und 6-arm-Polyacrylsäure ist das auch der Fall.

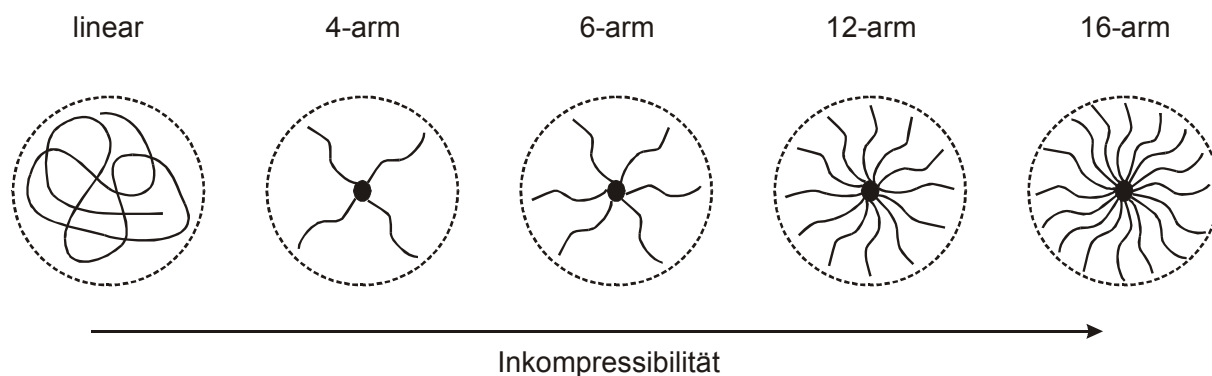


Abbildung 6-4: Schemazeichnung zur Veranschaulichung der mit der Armzahl zunehmenden Inkompressibilität bei Sternpolymeren

Das 12-arm-Polymer setzt diesen Trend nicht fort. Das Verhalten wird nachvollziehbar, wenn bedacht wird, daß sich die tatsächlich verwendeten Polyacrylsäure-Sterne von der einfachen Modellüberlegung in einem wesentlichen Punkt unterscheiden: Die verwendeten Polymere besitzen eine vergleichbare Molmasse, d.h., mit ansteigender Armdichte werden die Arme kürzer, das Volumen bzw. die Querschnittsfläche, die der Polyacrylsäure-Stern ausfüllt, nimmt ab. Dies führt zu einer Abnahme des Platzbedarfs. Es ist bekannt, daß es Dendrimeren zu einer „Rückfaltung“ der Arme neigen, wenn diese flexibel sind und nicht durch entsprechende Wechselwirkungen in einer gestreckten Position gehalten werden^[26]. Dies würde ebenfalls eine Verringerung des hydrodynamischen Volumens des Polymers und damit eine Reduzierung des Platzbedarfs bewirken. Es ist daher wahrscheinlich, daß die abnehmende Molekülgröße beim 12-arm-Polymer gegenüber den Parametern, die eine Zunahme des Platzbedarfs bewirken, eine größere Rolle spielt als bei den anderen beiden Sternpolymeren.

In Abbildung 6-5 ist der Einfluß eines erhöhten pH-Wertes auf die sternförmigen Polyacrylsäuren dargestellt. Wie auch bei linearer Polyacrylsäure ist eine Verringerung des Platzbedarfs pro Amphiphilmolekül zu beobachten. So sinkt die benötigte Fläche gegenüber der Subphase mit niedrigerem pH-Wert um $15 - 20 \text{ \AA}^2$. Auffällig ist, daß der Unterschied im Platzbedarf zwischen linearer und sternförmigen Polyacrylsäuren bei höherem pH-Wert nur noch sehr gering ist (vgl. dazu Tabelle 6-1 und Tabelle 6-3). Während auf einer Subphase mit $\sim \text{pH } 5$ der 4-arm-Stern einen gegenüber linearer Polyacrylsäure 15 \AA^2 größeren Platzbedarf bewirkt, beträgt der Unterschied auf einer Subphase mit $\sim \text{pH } 9$ nur noch 2 \AA^2 . Für die anderen beiden Sternpolymere ergeben sich ähnliche Änderungen. Dies deutet darauf hin, daß das über den pH-Wert gesteuerte Verhalten der Polyacrylsäure einen stärkeren Einfluß auf das Monoschichtverhalten hat, als die Architektur des Polyelektrolyten.

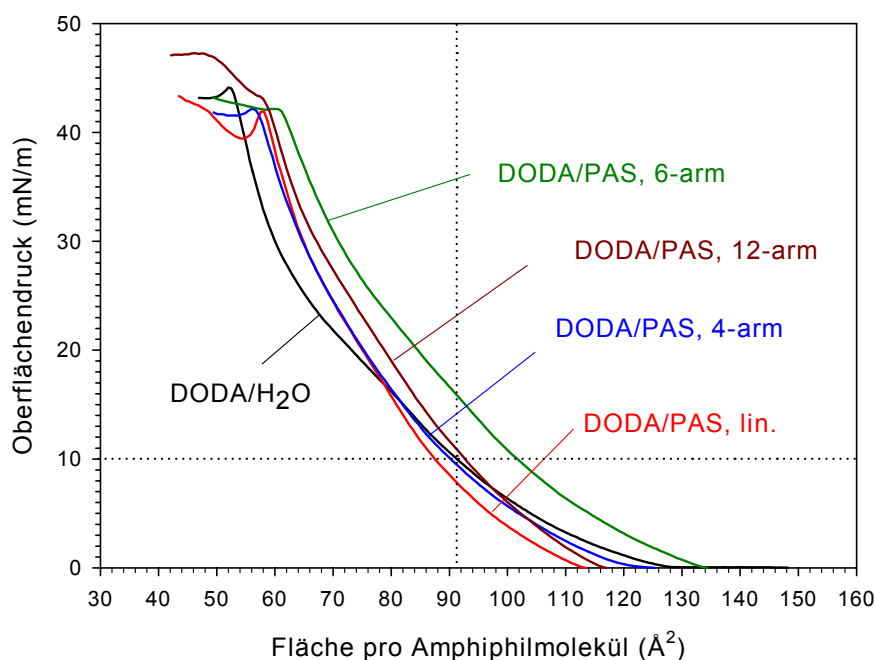


Abbildung 6-5: Schub-Flächen-Isothermen für DODA auf Wasser und auf polyelektrolythaltiger Subphase (Subphasentemperatur :20°C; pH-Wert s. Tabelle 6-3)

Tabelle 6-3: Charakteristische Größen für Monoschichten des Amphiphils DODA auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase bei basischen pH-Werten

Subphase	A_0 [\AA^2]	A_c [\AA^2]	π_c [mN/m]	pH-Wert
H ₂ O	70 ± 1	54 ± 1	44 ± 1	$5,90 \pm 0,01$
PAS, linear	79 ± 1	58 ± 1	42 ± 1	$9,00 \pm 0,01$
PAS, 4-arm	81 ± 1	56 ± 1	42 ± 1	$8,84 \pm 0,01$
PAS, 6-arm	89 ± 1	61 ± 1	42 ± 1	$9,65 \pm 0,01$
PAS, 12-arm	82 ± 1	58 ± 1	43 ± 1	$7,96 \pm 0,01$

Eine weitere Auffälligkeit sind die Schwankungen des pH-Werts der verwendeten Lösungen sternförmiger Polyelektrolyte. Geringe Schwankungen können experimentell bedingt sein oder mit leichten Molmassenunterschieden der verwendeten Polyelektrolyte erklärt werden. Die vor allem beim 12-arm-Polyelektrolyt deutliche Abweichung, die sowohl bei \sim pH 5 als auch bei \sim pH 9 systematisch nach unten abfällt, deutet auf strukturelle Ursachen als Grund für diese Unterschiede hin. Es ist bekannt, daß sich das Dissoziationsverhalten in Polyelektrolyt-Bürsten, d.h. Polyelektrolyten, die an einem festen Punkt angebunden sind, vom Lösungsverhalten frei beweglicher Ketten unterscheidet^[218]. ZHULINA et al. haben gezeigt, daß in Polyelektrolytbürsten schwacher Polysäuren bei niedriger Armdichte und geringem Salzgehalt die Dissoziation stark

unterdrückt ist, da die Protonen an den Carboxylateinheiten gebunden bleiben, um die starke elektrostatische Abstoßung zwischen den Ketten zu minimieren^[219]. Für den verwendeten 12-arm-Stern sollte ein vergleichbares Verhalten erwartet werden. Die beobachtete Abweichung zu niedrigeren pH-Werten steht allerdings im Gegensatz zur Theorie von ZHULINA et al. Zu diesem Zeitpunkt ist eine genaue Erklärung mit den zu Verfügung stehenden Ergebnissen und Methoden nicht möglich.

4- und 6-arm-Polyacrylsäure haben eine zu geringe Armdichte, als daß man von einer „Bürste“ sprechen könnte. Die geringe Armdichte der 4- und 6-arm-Polymere wirft auch die Frage auf, wie sehr sich ihre Konformation von der der linearen Polyacrylsäure unterscheidet und wie stark ihre Struktur der Modellvorstellung eines globulären Polyelektrolyten gleicht. Aktuelle Untersuchungen an verzweigten Polymeren haben gezeigt, daß solche Moleküle abhängig von der Molmasse und der Anzahl der Arme zwischen einer scheibenförmigen und einer kugelförmigen Struktur liegen^[220]. Bei einer geringen Armzahl ist eine Scheibenform wahrscheinlicher.

6.2 *In situ*-Komplexe mit quartärnisertem Poly(4-vinylpyridin)

6.2.1 Monoschichtverhalten

DMPA ist den membranbildenden Lipiden sehr ähnlich und wird deshalb gerne in Modellsystemen eingesetzt, z.B. zur Strukturuntersuchung von Zellmembranen^[170, 171] oder zur Untersuchung der Wechselwirkungen, z.B. mit Proteinen, an solchen Monoschichten^[112, 172-174].

In Abbildung 6-6 ist die Schub-Flächen-Isotherme für DMPA auf Wasser zu sehen. Bei der Meßtemperatur von 20°C zeigt der Kurvenverlauf keine ausgeprägten Phasenübergänge in Form einer Plateauphase o.ä.. Nach einem geringen Druckanstieg über den Bereich von 85 – 50 Å² geht die Monoschicht schnell aber kontinuierlich in eine flüssig kondensierte und schließlich die festanaloge Phase über, bevor die Monoschicht bei 50 m/Nm den Kollapspunkt erreicht. Dies korrespondiert mit dem natürlichen Oberflächendruck in einer typischen Membran, der ebenfalls ca. 50 mN/m beträgt^[55], und kann als Bestätigung der Eignung von DMPA als Modell für biologische Membranen gesehen werden. Der hier bestimmte Platzbedarf pro DMPA-Molekül in der Monoschicht beträgt 44 Å² und liegt damit im Bereich der literaturbekannten Werte (42 Å²^[174], 44 Å²^[170, 221]). Dieser Platzbedarf liegt bereits sehr dicht an dem theoretisch zu erwartenden Wert für zwei Alkylketten (40 Å²). Ein so hohe Packungsdichte kann erreicht werden, da die Alkylketten von DMPA in der Monoschicht in einer geordneten all-*trans* Konformation vorliegen und die Kopfgruppen zur Oberflächennormalen geneigt sind^[170].

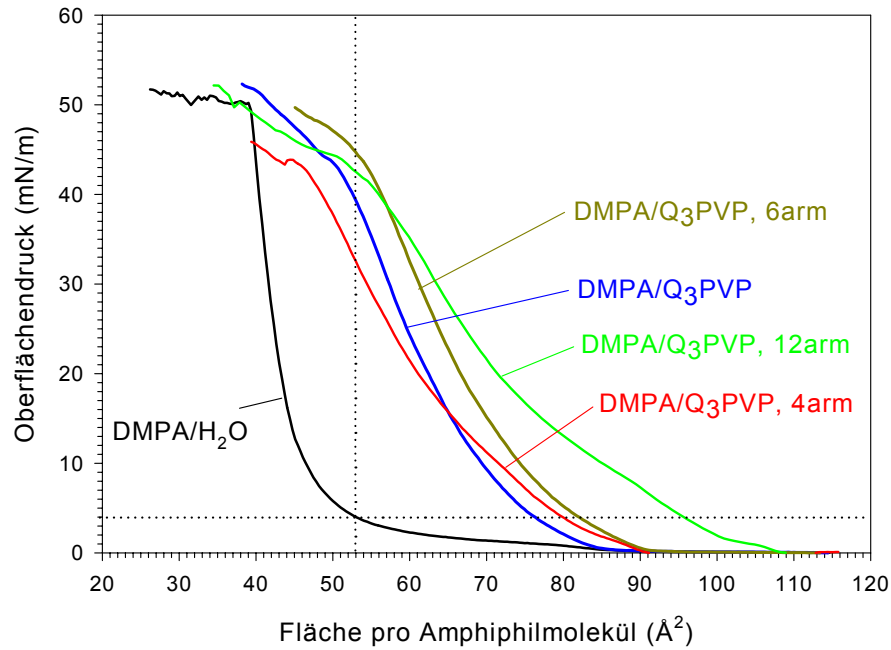


Abbildung 6-6: Schub-Flächen-Isothermen des Amphiphils DMPA auf Wasser und verschiedenen Q₃PVP-Subphasen

Tabelle 6-4: Charakteristische Größen für Monoschichten von DMPA auf Wasser und verschiedenen Q₃PVP-Subphasen

Subphase	A_0 [\AA^2]	A_c [\AA^2]	π_c [mN/m]
H ₂ O	44 ± 1	40 ± 1	50 ± 1
Q ₃ PVP, linear	70 ± 1	49 ± 1	44 ± 1
Q ₃ PVP, 4-arm	72 ± 1	46 ± 1	43 ± 1
Q ₃ PVP, 6-arm	76 ± 1	54 ± 1	44 ± 1
Q ₃ PVP, 12-arm	83 ± 1	53 ± 1	42 ± 1

PICARD et al. haben gezeigt, daß die Alkylketten von DMPA in Monoschichten einen tilt-Winkel von 31° zur Oberflächennormalen besitzen^[91], was die Abweichung vom Platzbedarf für zwei Alkylketten erklärt.

Auf polyelektrolythaltiger Subphase zeigt sich ein abweichendes Verhalten, das vom Polyelektrolyten bestimmt wird, und sich in einer signifikanten Zunahme des Flächenbedarfs pro Amphiphilmolekül äußert. Für das lineare Polymer vergrößert sich der Platzbedarf auf 70 \AA^2 , für die Sternpolymere findet sich eine sukzessive Steigerung der benötigten Fläche auf 72, 76 und 83 \AA^2 für das 4-, 6- bzw. 12-arm Polymer. In allen Fällen findet sich ein Absinken des

Kollapsdrucks gegenüber der Monoschicht auf Wasser-Subphase. Dies bedeutet, daß die Komplexbildung eine Destabilisierung der Monoschicht bewirkt. Dabei ist ein Trend zu erkennen, daß die Destabilisierung mit steigender Armzahl größer wird (vgl. Tabelle 6-4).

Der große Anstieg im Platzbedarf pro Amphiphilmolekül könnte mit der Einlagerung von Teilen des Polyelektrolyten in die Monoschicht erklärt werden. Es ist bekannt, daß sich Alkylketten aufgrund der hydrophoben Wechselwirkungen zu den Alkyresten eines Lipids in die Monoschicht insertieren können^[172, 222]. Dies wäre auch für die Propyl-Gruppe möglich, mit der das Poly(vinylpyridin) quartärnisiert wurde. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, daß quartärnisierte Polyvinylpyridine eine antibakterielle Wirkung besitzen^[153]. Dies wird auf eine Wechselwirkung der Polyelektrolyte mit der Zellmembran der Bakterien zurückgeführt, die die Membran zerstört^[151]. Eine Einlagerung und die daraus resultierende starke Aufweitung der Membran, wie an der DMPA-Monoschicht beobachtet, könnte eine Erklärung für dieses Verhalten sein. Die Insertion von Teilen des Polyelektrolyten ist daher als Erklärung für die beobachtete Aufweitung der Monoschicht wahrscheinlicher als sterische Effekte. Der Anstieg im Platzbedarf liegt mit 26 \AA^2 jedoch über der benötigten Fläche für eine Alkylkette (20 \AA^2). Q₃PVP besitzt eine gewisse Rigidität und ist z.B. ein steiferes Molekül als Polyacrylsäure^[21]. Da die Querschnittslänge von DMPA (ca. $6,5 \text{ \AA}$) und der Ladungsabstand von Q₃PVP (ca. 4 \AA) in keinem geraden Verhältnis zueinander stehen, kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch sterische Gründe zur Aufweitung der Monoschicht beitragen. Eine andere Erklärung für die beobachtete Erhöhung der benötigten Fläche pro Molekül kann die Einlagerung weiterer Teile des Polyelektrolyten sein, z.B. des aromatischen Rings, dessen Querschnittsfläche (ca. 25 \AA^2 ^[3]) mit der ermittelten Zunahme des Platzbedarfs korrespondiert.

Ähnlich wie bei den sternförmigen Polyacrylsäuren steigt der Platzbedarf der Sternpolymere mit der Armzahl. Die Überlegungen, die dort für die Zunahme (Insertion der Initiatorkerne; steigende Inkompressibilität der Sternpolymere) und Abnahme (Abnahme des hydrodynamischen Radius mit der Armzahl bei konstanter Molmasse) des Platzbedarfs getroffen wurden, können auch für Q₃PVP in Betracht gezogen werden und sollen im folgenden diskutiert werden.

Die Q₃PVP- und Polyacrylsäure-Initiatorkerne sind nahezu identisch (s. Abschnitt 5.3.2, S. 43). Angesichts einer Insertion der Alkylketten in die DMPA-Monoschicht erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß sich auch Teile des hydrophoben Initiators in die Monoschicht einlagern. Der Unterschied im Platzbedarf mit steigender Armzahl ist gegenüber dem Anstieg des Platzbedarfs zwischen wäßriger und polyelektrolythaltiger Subphase gering. Die Einlagerung des Initiatorkerns ist daher möglich, trägt aber nur in geringem Maße zum Anstieg der benötigten

Fläche pro Amphiphil bei. Der Einfluß der Polymerarchitektur auf den Platzbedarf in der Monoschicht ist in diesem Fall eher niedrig.

Ein mit der Armdichte steigender Platzbedarf wurde am Beispiel Polyacrylsäure auch mit der zunehmenden Inkompressibilität der Sternpolymere erklärt. Bei gleicher Masse der betrachteten Sterne wirkt diesem platzsteigerndem Effekt die Abnahme des hydrodynamischen Radius des Moleküls als platzverringender Effekt entgegen. Gewinnt die Abnahme der Molekülgröße als platzbedarfsbestimmende Größe an Einfluß, so kann, wie bei den sternförmigen Polyacrylsäuren beobachtet, die Fläche pro Amphiphil trotz steigender Armzahl sinken. In der Reihe der untersuchten Q₃PVP's wird dagegen eine kontinuierliche Platzbedarfszunahme festgestellt. Angesichts der konkurrierenden Einflüsse um Anstieg und Abnahme des Platzbedarfs ist die Zunahme zwischen Q₃PVP (6-arm) und Q₃PVP (12-arm) mit 7 Å² auffällig hoch. Das verwendete 12-arm-Polymer besitzt eine etwas höhere Molmasse ($M_w \sim 118.000$ g/mol), als die anderen Polyvinylpyridine ($M_w \sim 90.000 - 95.000$ g/mol; vgl. hierzu auch Tabelle 5-2, S. 48). Aus diesem Grund wird der Einfluß des sinkenden hydrodynamischen Radius auf die Platzbedarfsabnahme verringert. Die Aufweitung der Monoschicht gegenüber den anderen Komplex-Monoschichten mit quartärnisierten Polyvinylpyridinen kann damit nicht vollständig erklärt werden. Am Beispiel der Polyacrylsäuren wurde auch ein möglicher Einfluß durch die Rückfaltung der Arme diskutiert. Wie bereits erwähnt kann diese Rückfaltung durch stabilisierende Wechselwirkungen innerhalb oder zwischen den Armen gehemmt werden. Im Falle der Q₃PVP's könnten π - π -Wechselwirkungen zwischen den Aromaten zu einer solchen Stabilisierung führen. Es ist bekannt, daß quartärnisierte Polyvinylpyridine eine größere Persistenzlänge besitzen als Polyacrylsäure, d.h., daß diese Polymere rigider sind^[21]. Eine größere Steifigkeit der Polymere erschwert die Rückfaltung der Arme und kann zum beobachteten, stetigen Anstieg des Platzbedarfs mit der Armzahl führen. Diese Annahme wird durch die ermittelten Glastemperaturen unterstützt, die mit zunehmender Armzahl steigen.

6.3 *In situ*-Komplexe mit PDADMAC, PVBAC und PPPN

6.3.1 Monoschichtverhalten

Neben den synthetisierten Polyacrylsäuren und quartärnisierten Polyvinylpyridinen werden in dieser Arbeit auch einige Polyelektrolyte eingesetzt, die von anderen Gruppen zur Verfügung gestellt wurden (vgl. Tabelle 5-1). Der Einfluß dieser Polymere auf das Verhalten von DMPA-Monoschichten soll im folgenden untersucht werden. In Abbildung 6-7 sind die Schub-Flächen-

Isothermen mit Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC), Poly(vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid) (PVBAC) und dem Poly(p-phenylen)-Derivat PPPN zu sehen.

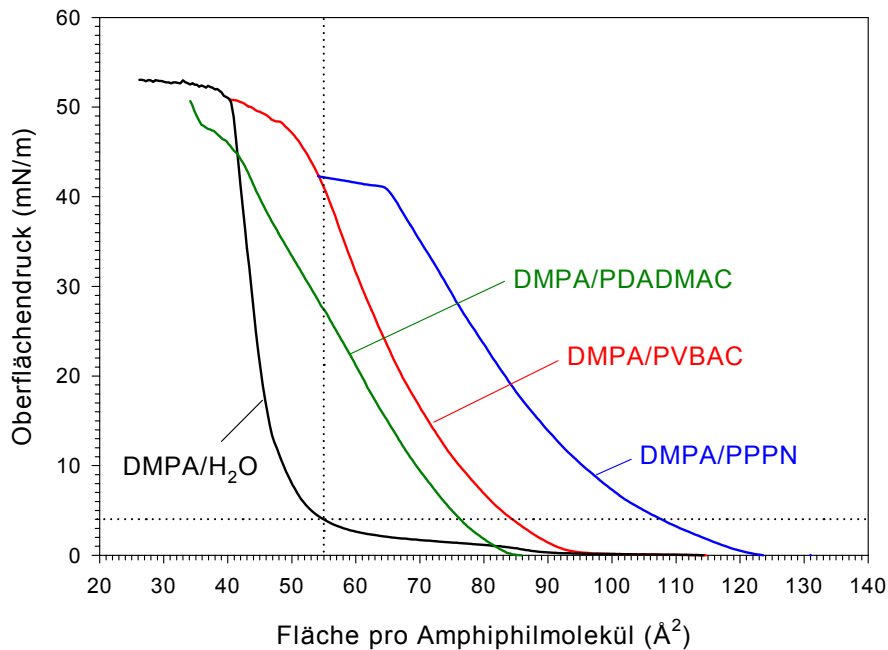


Abbildung 6-7: Schub-Flächen-Isothermen für Monoschichten von DMPA auf Wasser und verschiedenen polyelektrolythaltigen Subphasen

Tabelle 6-5: Charakteristische Größen für Monoschichten von DMPA auf PDADMAC, PVBAC und PPPN

Subphase	A_0 [\AA^2]	A_c [\AA^2]	π_c [mN/m]
H ₂ O	46 ± 1	40 ± 1	51 ± 1
PDADMAC	68 ± 1	40 ± 1	46 ± 1
PVBAC	76 ± 1	49 ± 1	48 ± 1
PPPN	99 ± 1	64 ± 1	41 ± 1

Monoschichtverhalten von DMPA auf PDADMAC

Auf PDADMAC ist eine Vergrößerung des Platzbedarfs gegenüber der Monoschicht auf Wasser zu beobachten. Die benötigte Fläche pro Molekül steigt auf PDADMAC-haltiger Subphase von 46 \AA^2 auf 68 \AA^2 . Die Erhöhung des Platzbedarfs bei der Komplexbildung mit PDADMAC wurde bereits früher beobachtet^[2]. Röntgenographische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Polymer nahezu gestreckt komplexiert ist, was zu einer Aufweitung der Monoschicht führt^[56]. Dies spiegelt sich auch in der höheren Fluidität der Monoschicht wieder, auf die der kontinuierlich Anstieg des Oberflächendrucks über den Bereich von $85 - 40 \text{ \AA}^2$ hindeutet, ehe es

zum Kollaps kommt. Auch der gegenüber der Monoschicht auf Wasser niedrigere Kollapsdruck deutet auf eine Aufweitung und damit eine Destabilisierung der Komplex-Monoschicht hin. Obwohl PDADMAC einen flexibelkettigen Charakter hat, scheint es sich in Lösung eher wie ein kettensteifes Molekül zu verhalten. So wurde ein Modell für die Selbstorganisation stäbchenförmiger Moleküle mit Strukturuntersuchungen von adsorbiertem PDADMAC an SiO₂ überprüft und bestätigt^[223]. Diese Befunde stehen im Gegensatz zu den Ergebnissen von ENGELKING, der Komplexmonoschichten von PDADMAC mit einem einkettigen Azobenzolamphiphil untersucht hat^[10]. In seiner Arbeit wird keine Aufweitung der Komplex-Monoschicht beobachtet, d.h., die Komplexbildung ändert die Anordnung der Amphiphile nur wenig. Die Komplexierung führt sogar zu einer signifikanten Erhöhung des Kollapsdrucks, also zu einer Stabilisierung der Monoschicht. Betrachtet man die molekularen Größenverhältnisse wird das unterschiedliche Verhalten verständlicher. PDADMAC besitzt in Lösung einen Ladungsabstand von $\sim 5,4 \text{ \AA}$ und einen Kettendurchmesser im Bereich von 4 \AA ^[223]. Da der Querschnitt von DMPA ungefähr $6,5 \text{ \AA}$ beträgt, kann nur jede zweite Ladung komplexiert werden. Für die Komplexbildung zwischen einer DMPA-Monoschicht und PDADMAC ergibt sich aus den Dimensionen des Polyelektrolyten für Ladungsabstand ($\sim 5,4 \text{ \AA}$) und Kettendurchmesser ($\sim 4 \text{ \AA}$) eine Platzbedarfszunahme von $\sim 21 \text{ \AA}^2$, wenn nur an jede zweite Ladung ein Amphiphilmolekül angebunden ist. Dies stimmt gut mit dem gemessenen Unterschied von 22 \AA^2 überein. Dies läßt den Schluß zu, daß die beobachtete Aufweitung der Monoschichtstruktur im System DMPA/PDADMAC im wesentlichen auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Das von ENGELKING verwendete Amphiphil trägt nur eine Alkylkette, besitzt also einen geringeren Durchmesser als das zweikettige Lipid DMPA. ENGELKING findet für das Azobenzolamphiphil einen Platzbedarf von 30 \AA^2 . Daraus läßt sich ein Moleküldurchmesser von ca. 5 \AA berechnen. Theoretisch kann also jedes Amphiphil in der Monoschicht komplexiert werden. Eine Aufweitung durch die Komplexbildung findet, wie beobachtet, nicht statt.

Monoschichtverhalten von DMPA auf PVBAC

Auf einer PVBAC-Subphase ist ebenfalls eine Zunahme im Platzbedarfs pro DMPA-Molekül zu beobachten. Der Anstieg ist mit 30 \AA^2 für ein flexibelkettiges Polymer unerwartet hoch. WANDREY et al. gehen davon aus, daß das PVBAC in Lösung als weitgehend gestrecktes Molekül vorliegt^[155]. Eine solche Konformation kann die Struktur der Komplex-Monoschicht bestimmen und erhöht den Platzbedarf pro Amphiphilmolekül. Die deutliche Aufweitung der Komplex-Monoschicht um 30 \AA^2 läßt die Annahme zu, daß ähnlich wie im System DMPA/PDADMAC nur jede zweite Ladung komplexiert ist. Der Ladungsabstand in PVBAC liegt zwischen 6 und 7 \AA . Bei einem typischen Kettendurchmesser einer Polymerkette von 4 - 5 \AA wäre bei einer Komplexierung jeder zweiten ionischen Gruppe eine Zunahme des Platzbedarfs

um ca. 30 \AA^2 zu erwarten, was zum ermittelten Wert passen würde. Der sterisch anspruchsvolle Benzyltrimethylammoniumchlorid-Substituent am Benzolring läßt allerdings einen größeren Kettendurchmesser als 4-5 \AA vermuten. Eine einfache Abschätzung ergibt eine Größenordnung von 7-8 \AA . Bei einer Komplexbildung jeder zweiten ionischen Gruppe wäre daher ein größerer Anstieg im Platzbedarf zu erwarten ($6 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA} = 42 \text{ \AA}$), als tatsächlich beobachtet (30 \AA). Darüber hinaus liegt der Ladungsabstand auch im Bereich des Durchmessers von DMPA (6,5 \AA). Eine 1:1-Komplexbildung und damit eine dichtere Anordnung der Amphiphile in der Monoschicht könnte demnach stattfinden. Es stellt sich die Frage, ob es andere Gründe gibt, die zu dieser starken Zunahme des Platzbedarfs in einer DMPA-Monoschicht auf PVBAC-haltiger Subphase führen, oder ob tatsächlich nur jede zweite Ladung komplexiert wird. So ist eine Einlagerung der Methylgruppen an der positiv geladenen Ammoniumgruppe in die Monoschicht aufgrund hydrophober Wechselwirkungen vorstellbar, was ebenfalls zu einer Vergrößerung des Platzbedarfs führen würde. Weitere Hinweise kann ein Vergleich mit den strukturell ähnlichen quartärnisierten Polyvinylpyridinen geben, der in Kapitel 6.4 geführt wird.

Monoschichtverhalten von DMPA auf PPPN

Der Anstieg der benötigten Fläche pro Molekül auf einer Subphase, die PPPN enthält, ist nicht unerwartet. Die Aufweitung einer Amphiphilmonoschicht durch Komplexbildung mit PPPN wurde bereits früher beobachtet^[10]. Als Erklärung wurde eine mögliche Einlagerung des hydrophoben Rückgrats in die Monoschicht bzw. der sterische Anspruch der Triethylammoniumgruppen und ihre Anbindung über Alkylspacer an die Polymerkette angeführt. Die Zunahme des Platzbedarfs ist im hier untersuchten Fall sehr groß (53 \AA^2) und korreliert mit dem Platzbedarf den man in der Literatur für Monoschichten ungeladener Poly(p-phenylene) pro Phenyleneinheit findet ($30 - 50 \text{ \AA}^2$ ^[224]). Eine Einlagerung aufgrund hydrophober Wechselwirkungen zwischen Polymerrückgrat und den Alkylketten des Amphiphils ist für das System DMPA/PPPN daher wahrscheinlicher und bereits für andere Systeme postuliert worden^[133].

6.4 Vergleich ausgewählter Komplexmonoschichten

Neben Q₃PVP wurde ein weiteres Polyvinylpyridin hergestellt, das mit Methyljodid quartärnisiert wurde. Diese beiden Polyelektrolyte unterscheiden sich nur in der Länge des Alkylrestes am Stickstoff (s. Abbildung 6-8). Es erscheint daher interessant, diese Polyelektrolyte näher miteinander zu vergleichen, um die unterschiedlichen Parameter, die das Monoschichtverhalten beeinflussen, besser gegeneinander abgrenzen zu können, z.B. den Einfluß der unterschiedlichen Struktur der geladenen Gruppe des Polyelektrolyten. Zur Variation der ionischen Gruppe in der Wiederholungseinheit wird PVBAC als weitere Vergleichssubstanz

herangezogen, da eine strukturelle Ähnlichkeit (s. Abbildung 6-8) zu den quartärnisierten Polyvinylpyridinen besteht. Die drei Polyelektrolyte unterscheiden sich im wesentlichen durch die veränderte Struktur am quartärnisierten Stickstoffatom. Die Monoschichteigenschaften sollten deshalb ähnlich sein. Kommt es zu Abweichungen im Monoschichtverhalten, können diese wahrscheinlich auf die unterschiedlichen ionischen Gruppen zurückgeführt werden.

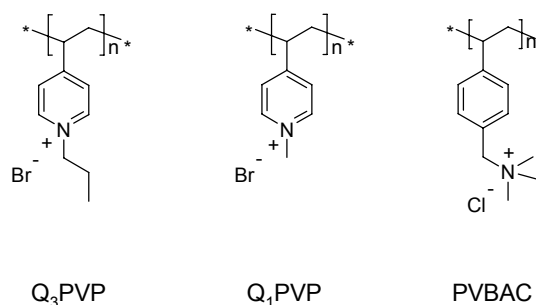


Abbildung 6-8: Gegenüberstellung der Strukturen von Q_3PVP , Q_1PVP und PVBAC

In Abbildung 6-9 sind die Schub-Flächen-Isothermen der verschiedenen quartärnisierten Polyvinylpyridine und von PVBAC dargestellt. Die Kurven für Q_3PVP und PVBAC zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, was auf ein vergleichbares Monoschichtverhalten hindeutet. Die Unterschiede bestehen im wesentlichen im Platzbedarf. Der Verlauf der Schub-Flächen-Isotherme für Q_1PVP unterscheidet sich dagegen. Bis zu einem Platzbedarf von ca. 75 \AA^2 ist der Verlauf dem von PVBAC sehr ähnlich. Dann durchläuft die Q_1PVP -Monoschicht einen Phasenübergang, der sich in einem flacheren Kurvenverlauf äußert. Die Umordnung der Monoschichtstruktur führt zu einer benötigten Fläche von 61 \AA^2 , was unter dem Platzbedarf von Q_3PVP (70 \AA^2) und PVBAC (76 \AA^2) liegt.

Tabelle 6-6: Charakteristische Größen für Monoschichten von DMPA auf Wasser und verschiedenen polyelektrolythaltigen Subphasen

Subphase	$A_0 [\text{\AA}^2]$	$A_c [\text{\AA}^2]$	$\pi_c [\text{mN/m}]$
H_2O	44 ± 1	40 ± 1	50 ± 1
Q_3PVP , linear	70 ± 1	49 ± 1	44 ± 1
Q_1PVP , linear	61 ± 1	48 ± 1	45 ± 1
PVBAC	76 ± 1	49 ± 1	48 ± 1

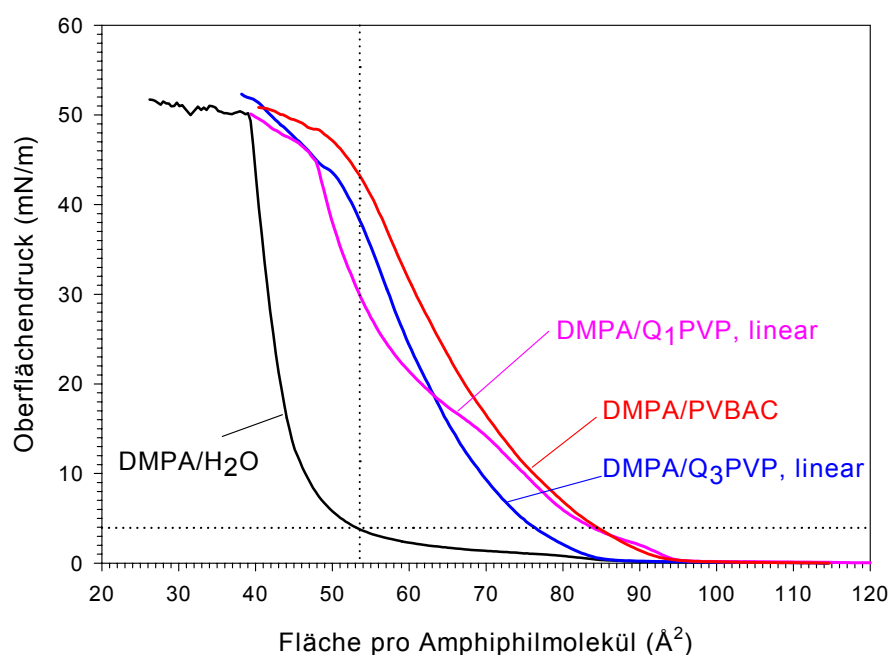


Abbildung 6-9: Vergleich der Schub-Flächen-Isothermen auf verschiedenen Subphasen (Subphasentemperatur: 20°C)

Die starke Erhöhung der benötigten Fläche pro Amphiphilmolekül kann für die quartärnisierten Polyvinylpyridine auf eine Insertion von Teilen des Polyelektrolyten in die Monoschicht zurückgeführt werden. Für PVBAC wurde als weitere Ursache für die Aufweitung ein ungünstiges sterisches Verhältnis zwischen Amphiphilquerschnitt und Ladungsabstand diskutiert. Der Vergleich mit dem Verhalten der Q_n PVP's soll weitere Hinweise liefern, welcher Effekt den stärkeren Einfluß auf die Erhöhung des Platzbedarfs ausübt. Der Kurvenverlauf der Isothermen auf Q_3 PVP bzw. PVBAC enthaltender Subphase ist sehr ähnlich und für das System mit PVBAC lediglich zu einem höheren Platzbedarf verschoben. Wie schon erwähnt, läßt dies auf ein ähnliches Monoschichtverhalten schließen. Geht man daher im Falle des PVBAC ebenfalls von einer Einlagerung in die Monoschicht aus, kann der größere Platzbedarf damit erklärt werden, daß die Trimethylammoniumgruppe des PVBAC sterisch anspruchsvoller ist, als der Propylrest des Q_3 PVP. Im Vergleich zur Isotherme des Systems DMPA/ Q_1 PVP fällt auf, daß der Verlauf der Schub-Flächen-Isothermen zu Beginn der Kompression für beide Komplexe identisch ist und einen früheren Druckanstieg zeigen als das System DMPA/ Q_3 PVP. Vorstellbar ist, daß bei geringer Komprimierung beide Polyelektrolyte stärker in die Monoschicht insertiert sind, weil die Methylgruppen am Stickstoff so besser in Wechselwirkung mit dem Lipid treten können. Anders herum betrachtet ist es ebenfalls möglich, daß Q_3 PVP zu Beginn der Kompression dichter gepackt ist, z.B. aufgrund stärkerer hydrophober Wechselwirkungen

zwischen den Propylresten. Die Tatsache, daß Q₃PVP in einer einfachen Modellierung^[217] der Polyelektrolyte einen geringeren Ladungsabstand zeigt ($\sim 4 \text{ \AA}$) als Q₁PVP ($\sim 5\text{-}6 \text{ \AA}$) und PVBAC ($\sim 6\text{-}7 \text{ \AA}$) unterstützt diese Annahme. Mit dem Phasenübergang, den der Q₁PVP-Komplex durchläuft, weichen die Kurvenverläufe voneinander ab. Ein Phasenübergang läßt auf eine Umordnung der Monoschichtstruktur schließen. Die Ursache, wieso dieser Prozeß bei Q₁PVP stattfindet und nicht bei Q₃PVP oder PVBAC sollte in der unterschiedlichen Struktur am quartärnierten Stickstoff liegen. Die Methylgruppe am Pyridinring des Q₁PVP's ist ein sehr kurzer Alkylrest. Kooperative Wechselwirkungen zu den Alkylresten des Phospholipids sind daher eher gering, so daß bei erhöhtem lateralen Druck der Polyelektrolyt aus der Monoschicht herausgedrückt werden kann – es kommt zum beobachteten Phasenübergang. Im Gegensatz dazu sind die Wechselwirkungen des Propylrestes des Q₃PVP stärker, so daß dieser über den gesamten Kompressionsverlauf insertiert bleibt und bei diesem System kein Phasenübergang beobachtet wird. Dies erklärt auch den größeren Platzbedarf A_0 des Q₃PVP. Ein ähnliches Verhalten, d.h. ausreichend starke Wechselwirkungen mit dem Lipid, die einem „Herausdrücken“ aus der Monoschicht entgegenwirken, kann für PVBAC angenommen werden. Im Gegensatz zum Q₁PVP trägt die ionische Gruppe dieses Polyelektrolyten drei Methylgruppen und hat somit mehr Möglichkeiten zur Wechselwirkung. Dieser Vergleich unterstützt die Annahme einer Einlagerung in die Monoschicht bei PVBAC.

Die Komplexbildung führt in allen drei Fällen zu einer geringen Abnahme des Kollapsdrucks, d.h. zu einer leichten Destabilisierung der Monoschicht. Angesichts der starken Aufweitung der Monoschicht ist das verständlich. Der Platzbedarf am Kollaspunkt ist für die Polyelektrolyte annähernd gleich. Das bedeutet, daß die Komplex-Monoschichten bei maximaler Kompression dieselbe Anordnung anstreben.

6.5 Zusammenfassung

Alle eingesetzten Systeme zeigen einen deutlichen Unterschied im Monoschichtverhalten auf wäßriger und polyelektrolythaltiger Subphase. Die Komplexbildung führt bei den untersuchten Systemen zu einer Erhöhung des Platzbedarfs der Amphiphilmoleküle, d.h. zu einer Aufweitung der Monoschicht. Dies gilt sowohl für die flexiblekettigen Polymere Polyacrylsäure, Q_nPVP, PDADMAC und PVBAC, als auch für das kettensteife PPP-Derivat PPPN. Ein Grund für die Platzbedarfszunahme ist die Einlagerung von Teilen des Polyelektrolyten in die Monoschicht. Eine andere Ursache können sterische Effekte sein, wenn durch die Steifigkeit des Polyelektrolyten, der Ladungsdichte am Polymerrückgrat oder dem Verhältnis zwischen Amphiphilquerschnitt und Ladungsabstand eine aufgeweitete Struktur bevorzugt wird.

Die untersuchten sternförmigen Polyelektrolyte weiten die Monoschicht zusätzlich auf. Ursache für die Zunahme des Platzbedarfs kann die Insertion der Initiatorkerne in die Monoschicht und die geringere Kompressibilität von Sternpolymeren sein. Da die Größe des Initiator kernels und die Inkompressibilität mit der Zahl der Arme wächst, sollte die Aufweitung der Monoschicht bei höherer Armdichte größer sein. Bei konstanter Molmasse sinkt gleichzeitig der hydrodynamische Radius der Moleküle, d.h., die Sternpolymere werden kleiner. Dies wirkt der Platzbedarfszunahme entgegen. Sternförmige Polyelektrolyte können zudem nicht als harte Kugeln betrachtet werden. Eine Flexibilität der Arme erlaubt die Rückfaltung der Arme, so daß ein gewisser Spielraum im Platzbedarf besteht, den ein solches Molekül einnimmt. Beide Effekte führen bei 12-arm-Polyacrylsäure zu einer Abnahme im Platzbedarf pro Amphiphilmolekül gegenüber der 6-arm-Struktur. Q₃PVP besitzt hingegen eine rigidere Struktur als Polyacrylsäure, die eine Rückfaltung erschwert. Der Platzbedarf wächst bei diesem Polyelektrolyt deshalb kontinuierlich mit der Armzahl, obwohl die Molekülgröße abnimmt.

Aufgrund der Unterschiede des Monoschichtverhaltens auf reinem Wasser und Polyelektrolyt-subphase sind im Prinzip alle *in situ*-Komplexe für die Untersuchung des Adsorptionsverhalten in Übertragungsexperimenten geeignet. Es sind jedoch einige Dinge zu beachten:

Die Polyacrylsäuren zeigen wie erwartet ein pH-Wert abhängiges Verhalten. Die bei pH 5 aufgenommenen Schub-Flächen-Isothermen zeigen ein deutlich anderes Monoschichtverhalten auf polyelektrolythaltiger Subphase, so daß diese Systeme in Übertragungsexperimente zur Untersuchung der Adsorption einen sichtbaren Meßeffect erwarten lassen. Bei einem pH-Wert von pH 9 sind die Unterschiede im Monoschichtverhalten nicht ganz so stark ausgeprägt. Eine weitergehende Untersuchung in Übertragungsexperimente kann aber dennoch Einblicke über die Bildung der Polyelektrolytkomplexe bei höherem pH-Wert geben.

Auch die Adsorption quartärnisierter Polyvinylpyridine sollte aufgrund ihres geänderten Verhaltens auf Polyelektrolytsubphase verfolgt werden können. Im Vergleich zu den Systemen mit Polyacrylsäure muß aber ein niedriger Übertragungsdruck gewählt werden, um nicht bei einem Platzbedarf jenseits des Kollaspunktes für die Komplex-Monoschicht zu übertragen.

Die zur Verfügung gestellten Polyelektrolyte sind ebenfalls für Adsorptionsuntersuchungen geeignet. Da die Komplexbildung von PPPN eine sehr starke Aufweitung der Monoschicht zur Folge hat, kann nicht eine auf einen bestimmten Oberflächendruck komprimierte Monoschicht übertragen werden. Es sollte eine auf einen ausgewählten Platzbedarf komprimierte Monoschicht verwendet werden, bei der die Fläche pro Amphiphilmolekül oberhalb des Platzbedarfs der Komplex-Monoschicht am Kollaspunkt liegt.

7 Untersuchung der Polyelektrolytadsorption

Im vorherigen Kapitel wurden die Monoschichteigenschaften von Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplexen auf ihre Unterschiede zu den Eigenschaften der reinen Amphiphilmonoschicht untersucht. Dabei werden die Amphiphile auf der gesamten zur Verfügung stehenden Fläche gespreitet und liegen demnach gut beweglich und in relativ geringer Dichte vor. Die Zeit die dem System zur Verfügung gestellt wird, damit das Lösungsmittel vollständig abdampfen kann (15 min), ist für die Bildung von *in situ*-Komplexen mehr als ausreichend. Die ionischen Kopfgruppen können sich bei der Komplexbildung der Anordnung der Ladungsverteilung am Polymer anpassen, und der Polyelektrolyt kann eine für die Bedingungen günstige Konformation einnehmen. Erst dann wird die Monoschicht komprimiert und die Änderung im Oberflächendruck detektiert. Eine solche Beweglichkeit an der Grenzfläche findet man bei festen Substraten und Lipidmembranen im allgemeinen nicht. Die Ladungen sind an der Oberfläche fixiert oder durch ihre Organisation in der Membran in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt. Für die Polyelektrolytadsorption an feste Oberflächen ist die *in situ*-Komplexbildung vor der Kompression ein vergleichsweise schlechtes Modell.

Wird die Amphiphilmonoschicht dagegen vor der Adsorption des Polyelektrolyten komprimiert, ist die Ladungsdichte an der Grenzfläche bereits vorgegeben. Zur Untersuchung der Anlagerung von Polyionen an geladene Oberflächen ist dies das wesentlich bessere Modell. Die Polyelektrolytanlagerung führt zu strukturellen Änderungen in der Monoschicht, die sich zum Beispiel als Änderung des Oberflächendrucks messen lassen.

Es gibt prinzipiell drei Möglichkeiten eine bereits komprimierte Monoschicht mit einer polyelektrolythaltigen Subphase in Kontakt zu bringen:

Die Polyelektrolytlösung kann mit einer Spritze in die wäßrige Subphase unter der Monoschicht injiziert werden. Um eine möglichst homogene Verteilung des Polyelektrolyten zu gewährleisten muß die Subphase gerührt werden, was eine starke Belastung der Monoschicht bedeutet. Diese Methode wird z.B. für die Untersuchung der Adsorption an Lipidmonoschichten verwendet^[7, 173].

Eine weitere Möglichkeit zur Polyelektrolytadsorption an komprimierte Monoschichten haben verschiedene Gruppen mit der Verwendung von LANGMUIR-Trögen, deren Subphase über ein Pumpensystem austauschbar ist, realisiert^[66, 140, 225]. Mit solchen Systemen lassen sich z.B. Multischichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche herstellen^[225]. Der Austausch der Subphase stellt zum einen eine Belastung der Monoschicht dar, zum anderen stellt der Zustrom eine weitere Einflußgröße auf die Adsorption dar. Dieser Einfluß läßt sich zwar mit langsamen Austauschzeiten minimieren, allerdings dauert der Subphasenaustausch dann sehr lange und die

Adsorption findet entlang eines Konzentrationsgradienten statt. Für fließende Systeme, z.B. in Kläranlagen oder für die Untersuchung der Resorption von Medikamenten entlang der Blutbahn wäre ein solcher Versuchsaufbau aber interessant.

Die dritte Methode zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an entgegengesetzt geladene Monoschichten stellt die Verwendung eines Zwei- oder Mehrkompartimententrogs dar. Die Methode wurde von FROMHERZ zur Untersuchung der Enzymadsorption an Lipidmonoschichten entwickelt^[226, 227] und hat sich auch für die Untersuchung der Adsorption synthetischer Polyelektrolyte bewährt^[133, 228]. Diese Methode wird in dieser Arbeit verwendet und soll im folgenden kurz erklärt werden: Herzstück des experimentellen Aufbaus ist ein Trog mit zwei über eine Trennwand gegeneinander abgetrennten Kompartimenten (vgl. Abbildung 7-1). Die Amphiphillösung wird auf Wasser gespreitet und auf einen bestimmten Oberflächendruck oder Flächenbedarf komprimiert. Die komprimierte Monoschicht kann dann über ein Zweibarriersystem bei konstantem Druck oder konstanter Fläche auf eine polyelektrolythaltige Subphase transferiert werden.

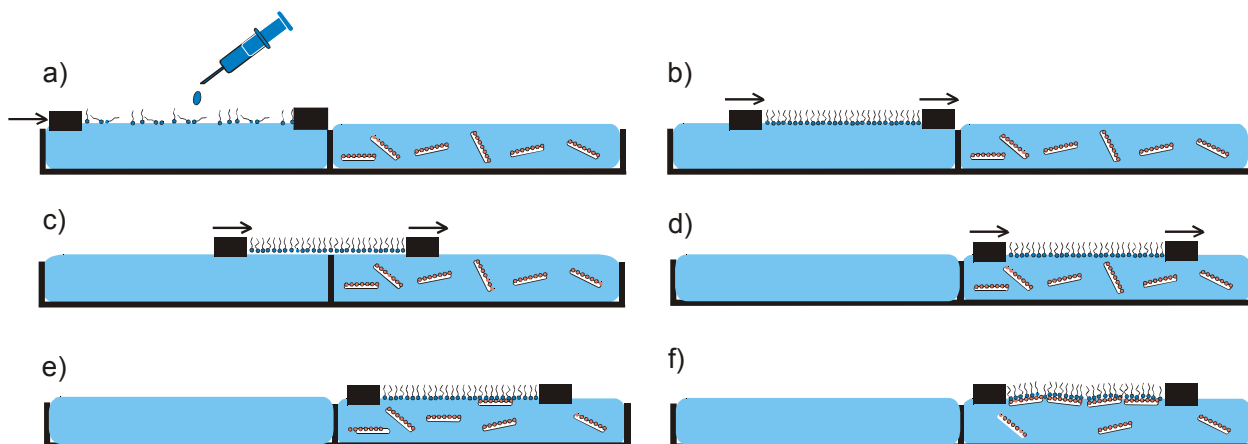


Abbildung 7-1: Untersuchung des Adsorptionsprozesses nach der FROMHERZ-Methode: a) Spreiten der Lösung des Amphiphils auf polyionenfreier Subphase und anschließender Kompression der Monoschicht, b), c), d) Transfer der komprimierten Monoschicht auf polyionenhaltige Subphase, e) Beginn des Adsorptionsvorgangs, f) Ende des Adsorptionsvorgangs

Zur Verfolgung des Adsorptionsprozesses wird die zeitliche Änderung des Oberflächendrucks aufgenommen. Es können bei der Wahl geeigneter Systeme auch andere Methoden zur Untersuchung von Monoschichten, z.B. UV/Vis-Spektroskopie oder BREWSTER-Winkel-Mikroskopie, angewendet werden. Die FROMHERZ-Methode zeichnet sich damit durch eine große Variabilität aus. Voraussetzung ist jedoch, daß das Amphiphil im angestrebten Druckbereich langzeitstabile Monoschichten ausbildet, deren Stabilität ausreichend hoch ist, um

den Transfer durchführen zu können. Die Amphiphile DMPA und DODA bilden entsprechend langzeitstabile Monoschichten aus, die für den Übertragungsprozeß geeignet sind. Für die Untersuchung der Adsorption von Polyacrylsäure an bereits komprimierte Monoschichten wird Dioctadecyldimethylammoniumbromid (DODA) verwendet. Alle anderen verwendeten Polyelektrolyte sind kationischer Natur und werden an Monoschichten von Dimyristoylphosphatidsäure (DMPA) adsorbiert.

7.1 Untersuchung der Oberflächendruckänderung

Die Untersuchung der Polyelektrolytadsorption auf dem Langmuir-Trog nach der Fromherzmethode erfolgt zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit immer nach folgender Vorgehensweise:

Auf das die Wassersubphase enthaltende Kompartiment wird eine Lösung von DODA in Chloroform bzw. DMPA in Chloroform/Methanol (3:1) gespreitet. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Monoschicht auf 10 mN/m bzw. 5 mN/m komprimiert und bei konstanter Fläche auf die Polyelektrolytsubphase übertragen (Dauer des vollständigen Transfers: ca. zwei Minuten). Unter Konstanthaltung der Fläche wird dann die Änderung des Oberflächendrucks zeitlich verfolgt (die so aufgezeichneten Kurven werden nachfolgend als Adsorptionsisothermen bezeichnet).

7.1.1 Adsorption von Polyacrylsäuren an DODA

Adsorption linearer Polyacrylsäure

Das unterschiedliche Monoschichtverhalten von DODA auf Wasser und Polyacrylsäure enthaltender Subphase läßt bei Übertragung einen Anstieg des Oberflächendrucks erwarten. Aus Abbildung 6-1 läßt sich der für das jeweilige System zu erwartende Druckanstieg bei einem Übertragungsdruck von 10 mN/m entnehmen. Für die Übertragung einer DODA-Monoschicht auf eine Subphase mit linearer Polyacrylsäure (13,2 mg/l) kann ein Anstieg auf einen Oberflächendruck von ca. 18 mN/m erwartet werden. Der Verlauf der Oberflächendruckänderung mit der Zeit für dieses System ist in Abbildung 7-3 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, strebt die Adsorptionskurve einem Enddruck von annähernd 18 mN/m entgegen. Beim gewählten Übertragungsdruck liegt das Amphiphil in einer flüssig expandierten Phase in der Monoschicht vor, d.h., es herrscht eine ausreichende Bewegungsfreiheit. Die vorkomprimierte Monoschicht kann sich bei der Adsorption der Polyacrylsäure entsprechend umordnen und eine Struktur einnehmen, die der des *in situ*-Komplexes gleicht. Dies spiegelt der erreichte Sättigungsdruck der Adsorptionsisotherme wieder.

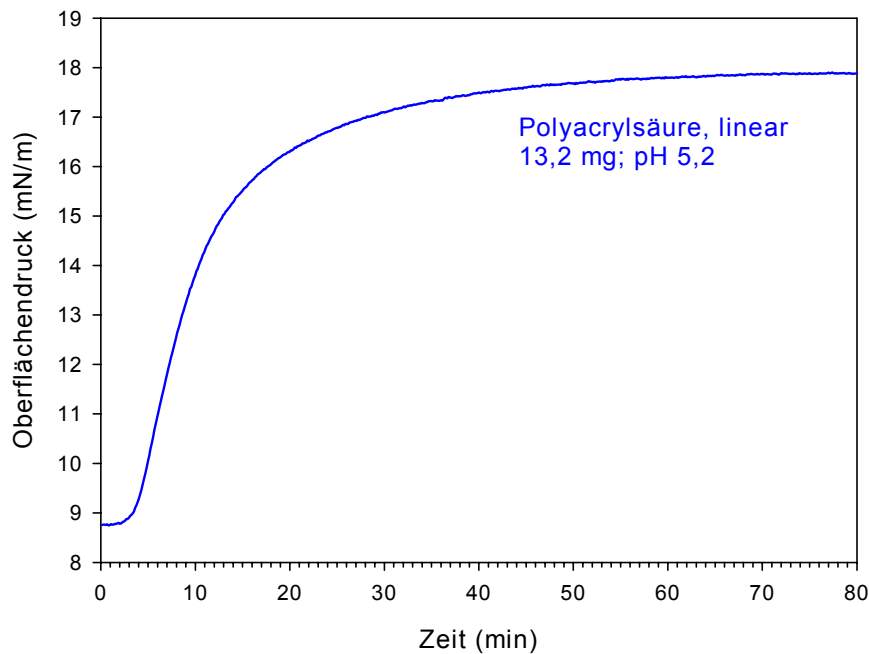


Abbildung 7-2: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von linearer Polyacrylsäure an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m)

Der Kurvenverlauf weist eine Besonderheit auf: Der Druckanstieg erfolgt nicht spontan, wie es für eine diffusionskontrollierte Adsorption zu erwarten wäre, sondern erst nach einer Induktionszeit von ca. zweieinhalb Minuten. Dieses Verhalten ist für die flexibelkettige Polyacrylsäure unerwartet, da andere flexibelkettige Polyelektrolyte, wie z. B. PSS oder CMC, in vergleichbaren Übertragungsexperimenten keine Induktionsphase zeigen^[10]. Das Auftreten einer Induktionsphase bei der zeitlichen Verfolgung des Adsorptionsprozesses ist allerdings kein ungewöhnliches, wenn auch nur unzureichend verstandenes Phänomen. Es gibt zahlreiche Arbeiten, die Induktionsphasen bei der Polymeradsorption an die Luft/Wasser-Grenzfläche abhängig von der Konzentration, der Temperatur, der Art des Polymers oder des Salzgehalts der Subphase beschreiben^[7, 68, 83, 112, 129, 221, 229-234]. Die Verzögerung, bevor eine Änderung der Meßgröße detektiert wird, ist kein spezifisches Phänomen für die Adsorption an Monoschichten. Bei der Adsorption an feste Oberflächen wurde das Auftreten von Induktionsphasen ebenfalls beobachtet^[41, 102, 235-239]. Eine Gemeinsamkeit, die viele dieser Experimente haben, ist, daß die Adsorption „indirekt“ gemessen wird. Für die in dieser Arbeit untersuchte Oberflächen-druckänderung mit der Zeit bedeutet das folgendes: Die Anlagerung des Polyelektrolyten führt nicht direkt zur detektierten Veränderung des Oberflächendrucks. Erst eine Umordnung der Monoschichtstruktur bewirkt einen Abfall bzw. Anstieg des Oberflächendrucks. Wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, bestimmt die Reorganisation die Kinetik des Adsorptionsprozesses, wenn sie

langsamer abläuft als die Diffusion. Dies äußert sich in der Verzögerung des Druckanstiegs. Ein vergleichbarer Kurvenverlauf ist in einer vorangegangenen Arbeit bereits für die Adsorption des kettensteifen Poly(p-phenylen)-Derivats PPPS beschrieben worden^[10]. Der Umordnungsprozeß konnte dort mit einer Kristallisationskinetik beschrieben werden. Der strukturelle Unterschied zwischen den Polyelektrolyten legt aber den Schluß nahe, daß die Ursachen für den verzögerten Reorganisationsprozeß nicht vergleichbar sind. Bevor eine Interpretation der Induktionsphase gegeben werden kann, soll deshalb zunächst das Adsorptionsverhalten von Polyacrylsäure in linearer und sternförmiger Form bei verschiedenen Konzentrationen genauer betrachtet werden, um eine bessere Vorstellung über die Adsorptionsdynamik zu bekommen.

Konzentrationsabhängige Messungen

Mit Variation der Konzentration der Polyacrylsäure in der Subphase werden zwei weitere Effekte sichtbar (s. Abbildung 7-3). Zum einen ist der erreichte Enddruck konzentrationsabhängig und sinkt mit der Konzentration. Für die beiden niedrigen Konzentrationen ist festzustellen, daß auch nach fast drei Stunden die Oberflächendruckänderung den Grenzwert noch nicht erreicht hat. Der Reorganisationsprozeß, der zum Anstieg des Oberflächendrucks führt, ist also scheinbar noch nicht abgeschlossen. Es ist bekannt, daß Umordnungsprozesse bei der Adsorption von Polyelektrolyten an feste Oberflächen sehr lange dauern können, bevor ein Gleichgewichtszustand erreicht ist^[9]. MCALONEY et al. haben die Relaxation auf Silica adsorbierter Polystyrolsulfonsäure mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht^[54]. Abhängig von den äußeren Bedingungen dauerte es zwischen vier Tagen und drei Monaten, bis keine Abnahme der Schichtdicke mehr detektiert wurde. Monoschichten besitzen eine gewisse Fluidität, was eine Reorganisation unterstützt. Die strukturelle Umordnung eines adsorbierten Polyelektrolyten sollte an der Luft/Wasser-Grenzfläche demnach erheblich schneller ablaufen. Wie die Messungen bei höherer Polyacrylsäurekonzentration zeigen, kann bereits nach ca. zwei Stunden ein Gleichgewichtsdruck erreicht werden. Langzeituntersuchungen zeigen aber, daß bei entsprechend niedriger Konzentration auch nach über zehn Stunden noch kein Sättigungsdruck erreicht wird. Angesichts der Zeit, die die Reorganisation in Anspruch nimmt, und der Vielzahl der möglichen Konformationen, die der Polyelektrolyt dabei durchlaufen kann, erscheint es unwahrscheinlich, daß sich der Komplex in einem absoluten Energieminimum befindet. Es ist vorstellbar, daß der Amphiphil/Polyelektrolyt-Komplex durch die starken ionischen Bindungen in einem metastabilen Zustand gehalten wird. Da die Adsorptionszeit mit sinkender Konzentration zunimmt, wird es wahrscheinlicher, daß der Umordnungsprozeß nicht den Zustand erreicht, der dem des *in situ*-Komplexes entspricht (d.h. dem Zustand eines Komplexes bei gleichem Platzbedarf, der nicht durch Transfer einer komprimierten Monoschicht hergestellt wurde, sondern durch Spreiten der Amphiphillösung auf polyelektrolythaltiger Subphase und

anschließender Kompression). Dies würde auch die Abnahme des Enddrucks mit der Konzentration erklären.

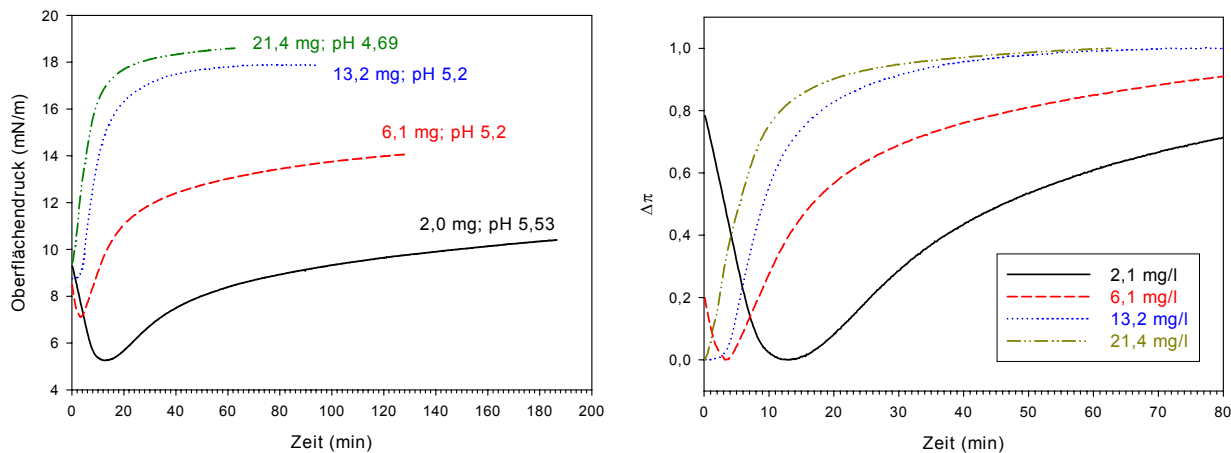


Abbildung 7-3: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von linearer Polyacrylsäure an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m); links: unveränderte Meßkurven, rechts: normierte Meßkurven⁶

Ein weiterer Grund für den sinkenden Sättigungsdruck liegt in den unterschiedlichen pH-Werten der Polyacrylsäuresubphasen. Mit steigender Konzentration der Polyacrylsäure in der Subphase sinkt auch der pH-Wert der Subphase. Die Änderung des Monoschichtverhaltens einer Komplex-Monoschicht mit Polyacrylsäure mit dem pH-Wert, wie sie in Abbildung 6-2 dargestellt ist, zeigt, daß sich mit steigendem pH-Wert die π/A -Isothermen für DODA auf Wasser und auf Polyacrylsäure-Subphase annähern. Die zu erwartende Änderung des Oberflächendrucks bei der Übertragung wird, wie hier beobachtet, somit kleiner.

Der zweite Effekt, der bei der Variation der Konzentration auftritt, ist die Änderung von Art und Länge der beobachteten Induktionsphase. Bei hoher Polyacrylsäurekonzentration in der Subphase verschwindet die Induktionsphase, bei niedrigem Polymergehalt ist sie ausgeprägter und dauert länger. Dabei kommt es zunächst zu einem Druckabfall, der um so größer ist, je geringer die Konzentration ist. Die Dauer des Druckabfalls, bevor es zum erwarteten Druckanstieg kommt, ist länger, je geringer die Konzentration ist. Anhand der normierten Darstellung in Abbildung 7-3 wird dies besonders deutlich. Ein Druckabfall läßt auf eine Entspannung der Monoschicht schließen, d.h., die Amphiphile haben mehr Platz zu Verfügung, um sich zu verteilen. Bei konstant gehaltener Fläche kann dies zwei Ursachen haben: einen (partiellen) Kollaps der Monoschicht oder eine Ladungskompensation, die die Abstoßung der

⁶ Die Kurven sind normiert auf $\Delta\pi = 1 - [(\pi - \pi_{\max})/(\pi_{\min} - \pi_{\max})]$. Dabei ist π der Oberflächendruck zur Zeit t , π_{\max} der Oberflächendruck am Ende der Messung und π_{\min} der Druck im Minimum der Meßkurve.

gleichnamigen Ladungen der Kopfgruppen des Amphiphils reduziert und so eine engere Packung der Monoschicht erlaubt. Monoschichten von Dioctadecyldimethylammoniumbromid sind relativ stabil und werden durch die Übertragung selber, die auch schon eine Belastung ist, nicht beeinträchtigt. Da die Monoschicht beim gewählten Übertragungsdruck in einer expandierten Phase vorliegt und sich mit dem adsorbierten Polymer anordnen bzw. umordnen kann, ist es eher unwahrscheinlich, daß ein Kollaps der Monoschicht für diesen Druckabfall verantwortlich ist. Es ist für DODA bekannt, daß der Platzbedarf pro Amphiphil bei der Komplexierung mit anorganischen Polyanionen ein konzentrationsabhängiges Minimum durchläuft^[166]. Die Abnahme des Platzbedarfs, d.h. die dichtere Anordnung der Amphiphile in der Komplexmonoschicht, wurde mit einer Minderung der Repulsion zwischen den gleichnamig geladenen Kopfgruppen durch die Komplexierung erklärt. Die Anlagerung eines Polyelektrolyten kann im Prinzip als zeitabhängige Konzentrationsänderung an der Grenzfläche betrachtet werden. Der beobachtete Druckabfall und anschließende Anstieg könnte dann folgendermaßen erklärt werden: Bei geringer Polyelektrolyt-Konzentration, z.B. zu Beginn der Adsorption, adsorbiert Polyacrylsäure zunächst an der entgegengesetzt geladenen DODA-Monoschicht. Die Ladungskompensation ermöglicht eine höhere Amphiphildichte an der Luft/Wasser-Grenzfläche, der Druck nimmt ab, da die zu Verfügung stehende Fläche konstant gehalten wird. Nach der Anlagerung kann es zu zwei unterschiedlichen Reorganisationseffekten in der Komplex-Monoschicht kommen, die zu einem Druckanstieg führen. Zum einen kann eine Relaxation des Polymers eine Umorientierung der Monoschicht und damit einen Anstieg des Oberflächendrucks bewirken. Zum anderen können die gleichnamig geladenen Polyelektrolyte aufgrund ihrer abstoßenden Wechselwirkungen einen erhöhten lateralen Druck auf die Monoschicht ausüben. Dies führt ebenfalls zu einem Anstieg des Oberflächendrucks. Die Druckänderung aufgrund der Relaxation des Polyelektrolyten ist tendenziell ein langsamer Prozeß, da diese Umordnung gegen die elektrostatische Anziehung zwischen Monoschicht und Polyelektrolyt abläuft. Ein Druckanstieg aufgrund abstoßender Wechselwirkungen zwischen den adsorbierenden Polyelektrolytketten sollte hingegen konzentrationsabhängig sein. Bei hoher Konzentration ist die Grenzfläche schnell belegt. Die Ketten treten schneller miteinander in Wechselwirkung. Es kommt schneller zu einem Druckanstieg. Diese Annahmen werden von der Beobachtung unterstützt, daß die Messungen bei hohen Polyelektrolytkonzentrationen zu Beginn der Übertragungsphase einen Druckabfall zeigen, der mit Beginn der Datenaufnahme bereits vom Druckanstieg abgelöst ist. Bei hohen Polymerkonzentrationen sollte ein solches Adsorptionsverhalten zu dickeren Adsorptionsschichten führen, da eine Umordnung des Polyelektrolyten aufgrund der hohen Belegungsdichte gehemmt ist. Experimentell findet sich

tatsächlich eine Zunahme der Schichtdicke mit steigender Subphasenkonzentration, wie es KENT et al. am Beispiel der Adsorption von Polystyrolsulfonat an die Luft/Wasser-Grenzfläche gezeigt haben^[89].

Mit abnehmender Konzentration erfolgt die Belegung der Grenzfläche wesentlich langsamer. Bei niedrigen Konzentrationen verschiebt sich der Einfluß der beiden entgegengesetzt wirkenden Effekte „Oberflächendruckabnahme durch Ladungskompensation“ und „Oberflächendruckzunahme durch Umordnungsprozesse in der Monoschicht“ zu Beginn der Messung in Richtung Druckabnahme. Es kommt zu der beobachteten Induktionsphase mit Druckabfall. Vereinfacht gesprochen läßt sich der ablaufende Prozeß mit folgendem Bild beschreiben (s. Abbildung 7-4): Die Polyacrylsäure lagert sich an und kontrahiert sich mit der Monoschicht aufgrund der Ladungskompensation. Der Oberflächendruck sinkt. Die Flexibilität der Polymerkette erlaubt aber auch eine Expansion der Kette. Wenn sich das Polymer entfaltet und dadurch neue Komplexbindungen eingeht, dann ist dieser Prozeß durch die Freisetzung der Gegenionen entropisch begünstigt. Dabei wird der laterale Druck auf den Film erhöht. Eine weitere Ursache für einen Druckanstieg sind die abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytketten.

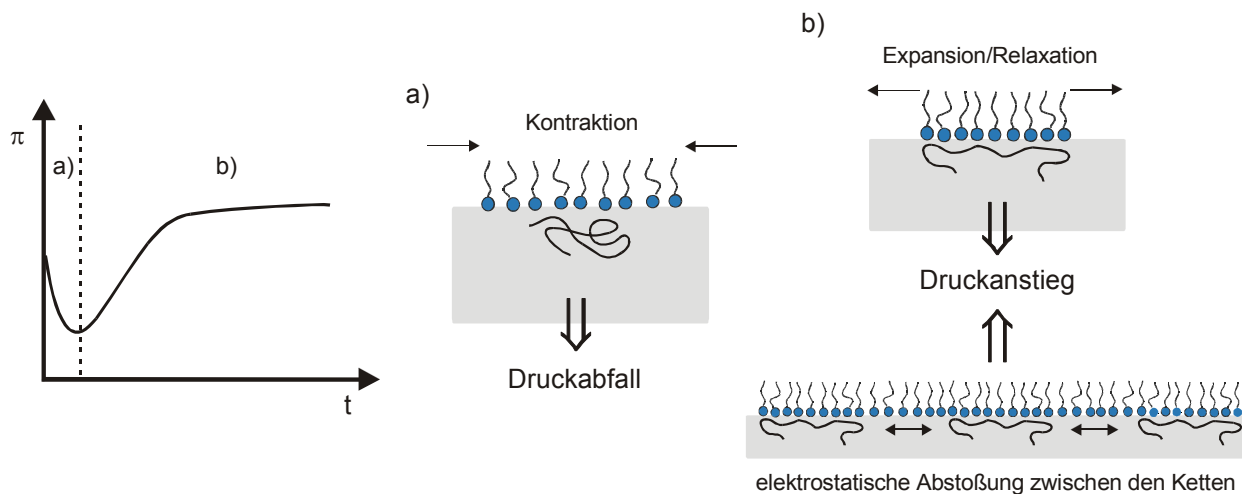


Abbildung 7-4: Schematische Darstellung der Prozesse, die bei der Adsorption von Polyacrylsäure an eine DODA-Monoschicht zu Druckabfall und Druckanstieg führen

Die am Beispiel linearer Polyacrylsäure beobachteten Kurvenverläufe sind kein Einzelfall. Sternförmige Polyacrylsäuren (folgender Abschnitt) zeigen ebenso wie weitere in dieser Arbeit untersuchte Polyelektrolyte ein ganz ähnliches Verhalten. Eine abschließende Diskussion und ein Erklärungsansatz für das in dieser Arbeit beobachtete Verhalten flexibelkettiger Polyelektrolyte erfolgt deshalb erst in Abschnitt 7.1.4 (S. 91).

Adsorption sternförmiger Polyacrylsäuren

Die Adsorptionskurven der sternförmigen Polyacrylsäuren sind mit denen der linearen Säure vergleichbar. Wie in Abbildung 7-5 bis Abbildung 7-7 zu sehen ist, zeigt sich unabhängig von der Architektur des Polyelektrolyten in der Subphase eine mit abnehmender Konzentration ausgeprägtere Induktionsphase. Ebenso sinkt in allen Systemen der erreichte Sättigungsdruck mit der Konzentration. Dabei variiert der angestrebte Gleichgewichtsdruck zwischen den Polyacrylsäuren unterschiedlicher Struktur nicht so stark, wie es der Unterschied zwischen den Schubflächen-Isothermen auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase erwarten lassen würde.

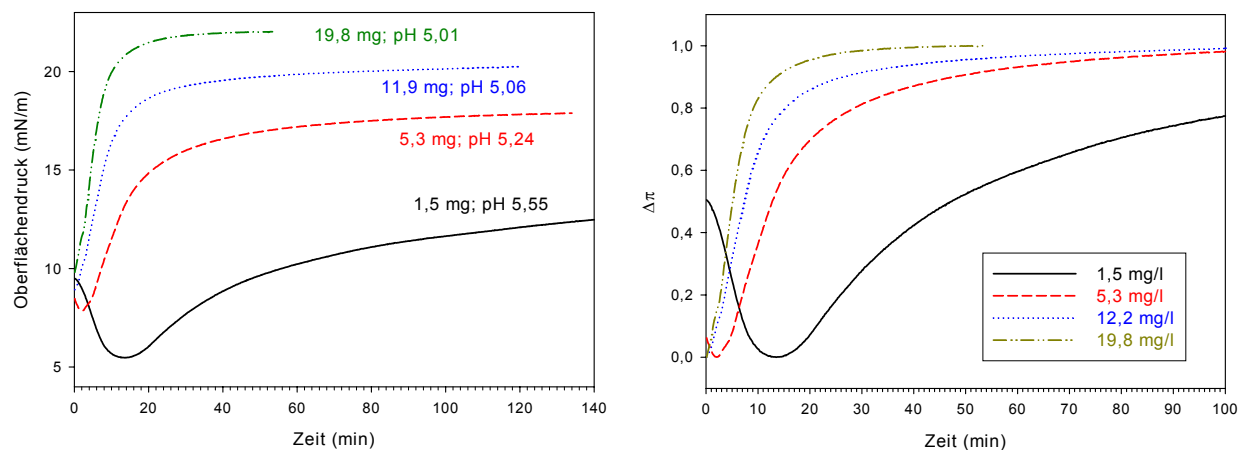


Abbildung 7-5: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von 4-arm-Polyacrylsäure an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m); links: unveränderte Meßkurven, rechts: normierte Meßkurven

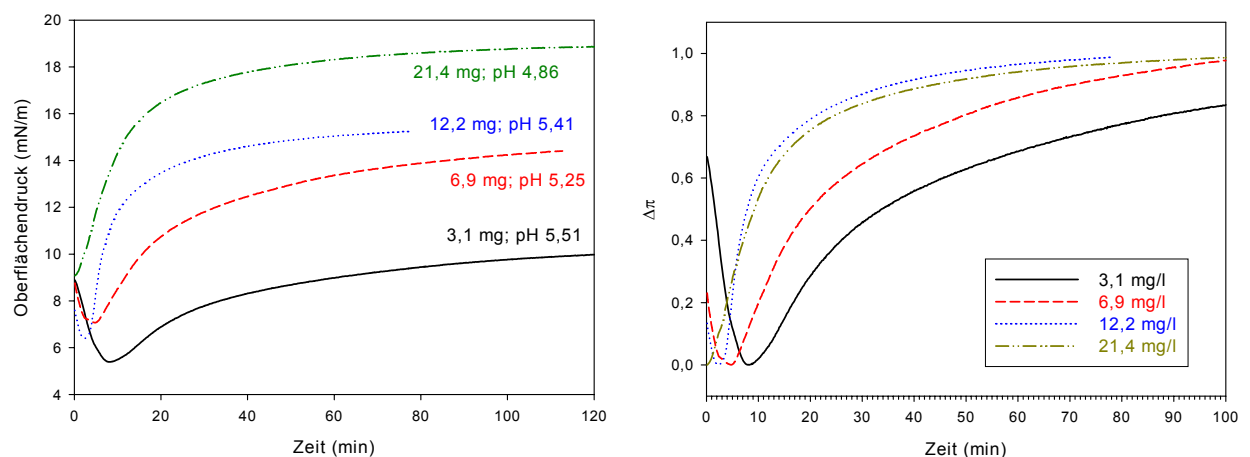


Abbildung 7-6: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von 6-arm-Polyacrylsäure an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m); links: unveränderte Meßkurven, rechts: normierte Meßkurven

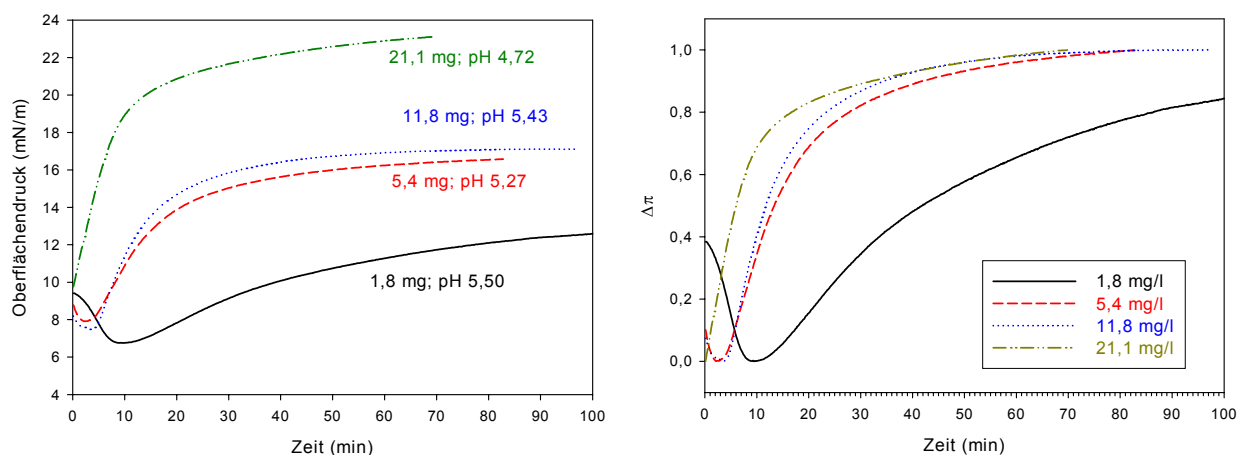


Abbildung 7-7: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von 12-arm-Polyacrylsäure an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m); links: unveränderte Meßkurven, rechts: normierte Meßkurven

In Tabelle 7-1 sind dazu die gemessenen Enddrücke und die aus dem Vergleich der Isothermen aus Abbildung 6-1 erwarteten Werte gegenübergestellt. Die aus den Adsorptionsmessungen ermittelten Sättigungsdrücke können bis zu 1 mN/m schwanken. Die bestimmten Werte sind daher im Rahmen der Meßgenauigkeit annähernd identisch. Vor allem bei 4-arm- und 6-arm-Polyacrylsäure wird deutlich, daß bei der Adsorption an eine komprimierte Monoschicht nicht dieselbe Struktur erreicht wird, wie bei der Komplexbildung mit anschließender Kompression, weil der tatsächliche Enddruck und der erwartete Enddruck sehr stark voneinander abweichen. In Kapitel 6.1.1 wurde die starke Aufweitung der Amphiphilmonoschicht bei Adsorption sternförmiger Polyacrylsäuren u.a. mit einer möglichen Einlagerung des hydrophoben Kerns in die Monoschicht erklärt. Es ist vorstellbar, daß in einem komprimierten Film die hydrophoben Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten des Tensids stärker sind, und die Insertion des Initiator-kerns unterbinden. Die Monoschicht würde dann nicht zusätzlich aufgeweitet werden, und der erreichte Oberflächendruck ist niedriger als erwartet.

Tabelle 7-1: Vergleich der ermittelten Enddrücke bei der Adsorption verschiedener Polyacrylsäuren an eine komprimierte DODA-Monoschicht mit den aus dem Unterschied der π/A -Isothermen erwarteten Enddrücken

Polyelektrolyt/Konzentration	gemessener Enddruck	erwarteter Enddruck
PAS, linear (13,2 mg/l)	17,9 mN/m	18 mN/m
PAS, 4-arm (11,8 mg/l)	17,1 mN/m	26 mN/m
PAS, 6-arm (12,2 mg/l)	15,4 mN/m	28 mN/m
PAS, 12-arm (11,9 mg/l)	20,2 mN/m	21 mN/m

Für die Adsorption von Polyacrylsäure an komprimierte Monoschichten scheint die Polymerarchitektur eher unwichtig zu sein, d.h., ob die flexible Kette frei beweglich vorliegt oder an einem zentralen Punkt angebunden ist. Zum direkten Vergleich der unterschiedlichen Polymerarchitekturen ist in Abbildung 7-8 die Änderung des Oberflächendrucks mit der Zeit für die verschiedenen Polyacrylsäuren bei einer Konzentration von ca. 2 mg/l gezeigt. Die aufgenommenen Meßkurven (links) zeigen kein klares Bild, das eine Zuordnung von Struktureigenschafts-Beziehungen möglich macht. Die Sättigungsdrücke steigen in der Reihenfolge linear < 6-arm < 12-arm < 4-arm. Die Induktionsphasen sind unterschiedlich ausgeprägt: am schwächsten bei der 4-arm Polyacrylsäure, am stärksten beim 12-arm-Polymer. Ein Grund für die Streuung der Kurven kann die Abweichung der verwendeten Polyelektrolyt-Konzentrationen sein. Die Erfahrung zeigt, daß im Bereich niedriger Konzentrationen die Unterschiede im Kurvenverlauf größer sind, als bei höherer Polymerkonzentration. Die Kurven werden deshalb auch auf die maximale Oberflächendruckänderung normiert aufgetragen (rechts). In dieser Auftragung wird die Ähnlichkeit im Verlauf deutlich. Dies unterstreicht die Annahme, daß der strukturelle Einfluß nicht sehr groß ist. Eine erkennbare Änderung mit der Polymerarchitektur ist die zunächst ansteigende Geschwindigkeit des Druckanstiegs in der Reihenfolge 4-arm < 6-arm. Die 12-arm-Polyacrylsäure setzt diesen Trend jedoch nicht fort. Dies ist ein ähnliches Bild wie bei den Schub-Flächen-Isothermen, bei denen zunächst der Platzbedarf mit der Armzahl wächst, dann aber wieder sinkt (vgl. hierzu Abbildung 6-1, S. 50).

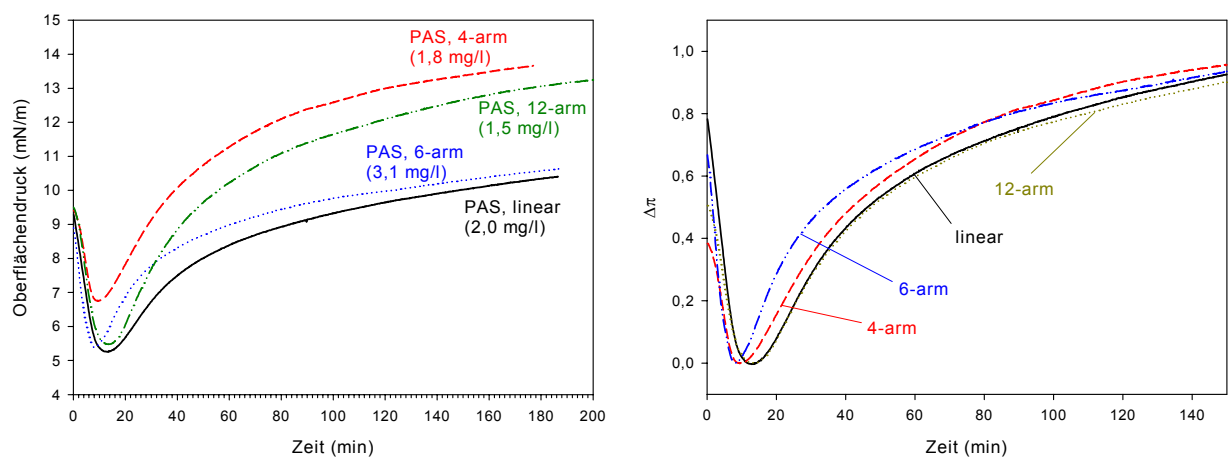


Abbildung 7-8: Vergleich der Adsorption von Polyacrylsäuren unterschiedlicher Konformation an DODA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 10 mN/m); links: unveränderte Meßkurven, rechts: normierte Meßkurven

Erklärt wurde dies für die Platzbedarfsänderung mit zwei konkurrierenden Effekten: der mit der Armdichte steigenden Inkompressibilität der Polymere und der bei gleichbleibender Molmasse abnehmenden Molekülgröße mit der Armzahl. Die Beobachtung eines analogen Verhaltens bei der adsorptionsbedingten Druckänderung unterstützt diese Erklärung der entgegengewirkenden Einflußgrößen. Eine höhere Inkompressibilität impliziert ein geringeres „Ausweichvermögen“ gegenüber der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Polyelektrolyt-Sternen. Es kommt deshalb zu einem schnelleren Druckanstieg, wenn die Moleküle miteinander in Wechselwirkung treten. Auf der anderen Seite bedeutet ein kleinerer hydrodynamischer Radius, daß es bei vergleichbarer Konzentration länger dauert, bis die Polymere an der Grenzfläche miteinander in Kontakt treten. Da die Unterschiede im Kurvenverlauf der Adsorptionsisothermen nur gering sind, kann an dieser Stelle keine sichere Annahme über den Einfluß der Struktur auf die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung getroffen werden. Dazu werden im folgenden Kapitel auch noch die sternförmigen quartärnisierten Polyvinylpyridine betrachtet.

7.1.2 Adsorption von quartärnisierten Vinylpyridinen an DMPA

Adsorption von Q₃PVP (linear)

Abbildung 7-9 (links) zeigt die Oberflächendruckänderung im zeitlichen Verlauf für die Adsorption von linearem, quartärnisierten Polyvinylpyridin an Monoschichten des Lipids DMPA. Die Adsorptionskurven zeigen ein unerwartetes Verhalten. Es fallen drei Dinge auf: Der inhomogene Verlauf der Adsorptionskurven, der sich in einer Kante kurz vor dem Abknicken gegen den Enddruck äußert, die deutlich ausgeprägtere Induktionsphase mit abnehmender Konzentration und der mit der Polyelektrolytkonzentration geringer werdende Sättigungsdruck. Der inhomogene Kurvenverlauf ist reproduzierbar, was auf eine systematische Ursache hindeutet. Die Tatsache, daß er unabhängig von der Konzentration auftritt, spricht dafür, daß es eine substanzbedingte Ursache ist, ebenso daß der Knick immer an einer ähnlichen Stelle im Kurvenverlauf auftritt. Eine einfache Erklärung wäre, daß es sich hier um einen partiellen Kollaps der Monoschicht handelt, da in einem Bereich übertragen wird, der vom Platzbedarf her nahe am Kollaspunkt der Komplex-Monoschicht liegt. Die Monoschicht hält dem schnellen, lateralen Druckanstieg durch den adsorbierten Polyelektrolyten nicht stand und kollabiert teilweise. Dafür spricht auch, daß dieser Effekt bei geringerer Konzentration schwächer ausgeprägt ist. Allerdings haben Übertragungsexperimente bei einem geringeren Übertragungsdruck, also bei einer größeren zu Verfügung stehenden Fläche, gezeigt, daß hier ebenfalls ein Einbruch im Anstieg des Oberflächendruck zu beobachten ist. Anscheinend spielen noch weitere, nicht erkennbare Einflußgrößen eine Rolle.

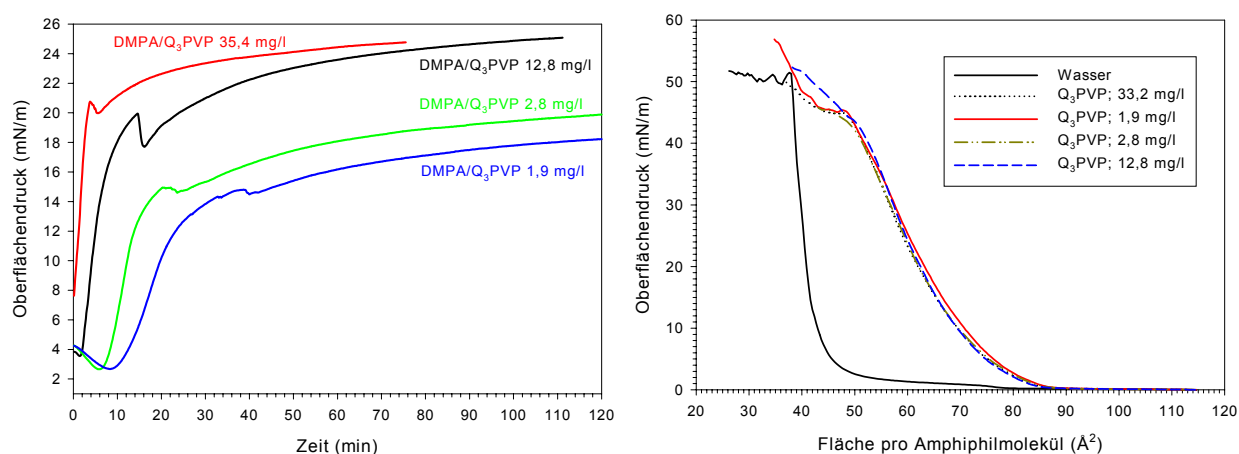


Abbildung 7-9: links: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von linearem Q₃PVP an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

rechts: Schub-Flächen-Isothermen für DMPA-Monoschichten auf Q₃PVP-enthaltender Subphase verschiedener Konzentrationen

Das Auftreten einer Induktionsphase konnte für einen starken, flexibelkettigen Polyelektrolyten wie das Q₃PVP nicht unbedingt erwartet werden. Wie im System DODA/Polyacrylsäure kann man auch hier von einer Ladungskompensation durch die Komplexbildung der entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen ausgehen, die ein Absinken des benötigten Platzbedarfs bewirkt. Dieser Effekt führt zum beobachteten Druckabfall. Ähnlich wie bei der Adsorption der Polyacrylsäuren können Umordnungsprozesse für den anschließenden Druckanstieg verantwortlich gemacht werden. Untersuchungen zur Adsorption partiell quartärnisierter Polyvinylpyridine auf Polystyrolsulfonat-Latex haben gezeigt, daß bei niedrigen Transportraten der Polyelektrolyt in Lösung eine geringere Querschnittsfläche besitzt als an der Grenzfläche^[240]. Bei hohen Transportraten zur Oberfläche zeigt sich dieser Unterschied nicht mehr. ELAISSARI und PEFFERKORN gehen deshalb davon aus, daß das Polyvinylpyridin zunächst in seiner Lösungskonformation adsorbiert und dann relaxiert. Der Umordnungsprozeß kann daher als Entfaltung des Polymers bezeichnet werden. Ein solches Verhalten an einer entgegengesetzt geladenen Monoschicht, die der Relaxationsbewegung folgen kann, macht die Erhöhung des lateralen Drucks auf den Film verständlicher. Dieser Ansatz soll in Abschnitt 7.1.4 (S. 91) für alle verwendeten Polyelektrolyte genauer diskutiert werden.

Der mit der Konzentration variierende Sättigungsdruck kann nicht wie bei Polyacrylsäure-enthaltender Subphase auf den pH-Wert zurückgeführt werden. Q₃PVP ist ein starker Polyelektrolyt und zeigt im verwendeten System unabhängig von der Konzentration einen pH-

Wert von pH 5,9, was dem pH-Wert des verwendeten Wassers entspricht. Die Schub-Flächen-Isothermen für die unterschiedlichen Konzentrationen zeigen keinen erkennbaren Unterschied (vgl. Abbildung 7-9, rechts). Insofern sollten alle Adsorptionskurven demselben Enddruck zustreben. In der Abbildung (links) ist zu erkennen, daß dies für die beiden höheren Konzentrationen der Fall zu sein scheint. Langzeituntersuchungen zeigen, daß die Kurven der beiden niedrigeren Konzentrationen auch nach mehreren Stunden noch einen leichten Druckanstieg zeigen. Es ist also nicht auszuschließen, daß ein gemeinsamer Sättigungsdruck erreicht werden kann. Es ist bekannt, daß solche Gleichgewichtseinstellungen bei Polyelektrolyten sehr lange dauern können. In ihren Untersuchungen zur Relaxation partiell quartärnisierten Polyvinylpyridins berechnen PEFFERKORN et al. eine Relaxationszeit von 36 Stunden^[240]. Wie schon für die Adsorption von Polyacrylsäure angenommen ist es vorstellbar, daß das System aufgrund der starken elektrostatischen Wechselwirkungen in einem metastabilen Zustand verharrt, der Gleichgewichtsdruck also gar nicht erreicht wird. Aufgrund der geringen Zahl an Untersuchungen, die sich mit diesem Phänomen befassen, läßt sich diese Annahme, wie es auch FLEER et al. in ihrer Übersicht vergleichbarer Arbeiten getan haben^[9], nur postulieren. Angesichts der langen Reorganisationszeiten und dem komplexen Gleichgewicht der beeinflussenden Parameter kann diese Vermutung jedoch nicht ausgeschlossen werden. Neben der Dauer des Umordnungsprozesses und der damit verbundenen Unwägbarkeiten hat auch der partielle Kollaps, der zum beobachteten Druckabfall in der Adsorptionskurve führt, einen Einfluß auf den variierenden Sättigungsdruck. Die Störung der Monoschichtstruktur an dieser Stelle beeinflußt den Kurvenverlauf, so daß der Enddruck keiner Kurve dem Wert nahe kommt, den man aus dem Unterschied zwischen der π/A -Isotherme auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase erwarten würde (40 mN/m). Eine Extrapolation der Kurven über den Punkt des Abknickens hinaus würde in jedem Fall zu einem höheren Enddruck führen. Der partielle Kollaps beeinflußt zwar den angestrebten Gleichgewichtsdruck, da aber keine Aussage über Art und Umfang des Kollaps getroffen werden kann, ist eine Quantifizierung dieses Einflusses schwierig.

Adsorption sternförmiger Q₃PVP's

Auch bei sternförmigen Q₃PVP's wird eine Induktionsphase beobachtet (vgl. Abbildung 7-10 – 7-12). Dieses Phänomen ist also unabhängig von der Polymerarchitektur. Im Gegensatz zu dem linearen Polyelektrolyten verlaufen die Adsorptionsisothermen aber homogen und streben nahezu demselben Sättigungsdruck entgegen. Dies unterstützt die Vermutung, daß der partielle Kollaps bei linearem Q₃PVP einen Einfluß auf die unerwartete Konzentrationsabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks hat und daß der inhomogene Verlauf spezifisch mit linearem Q₃PVP zusammenhängt.

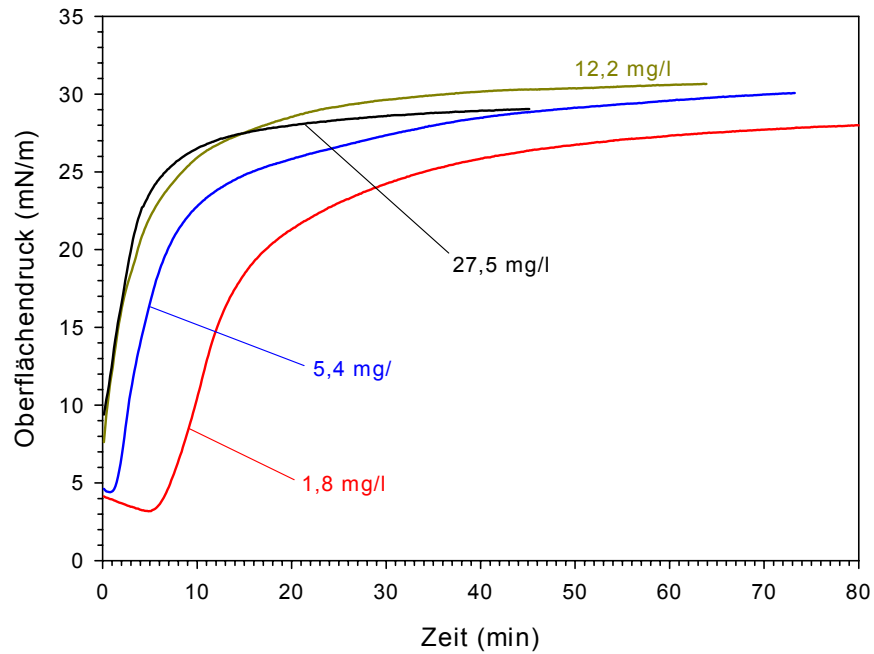


Abbildung 7-10: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von Q₃PVP (4-arm) an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

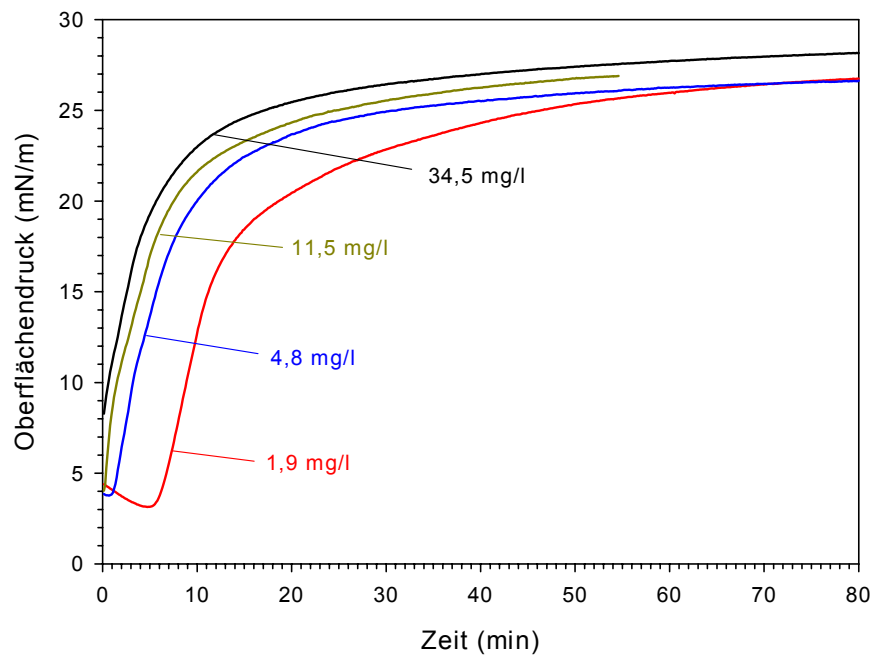


Abbildung 7-11: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von Q₃PVP (6-arm) an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

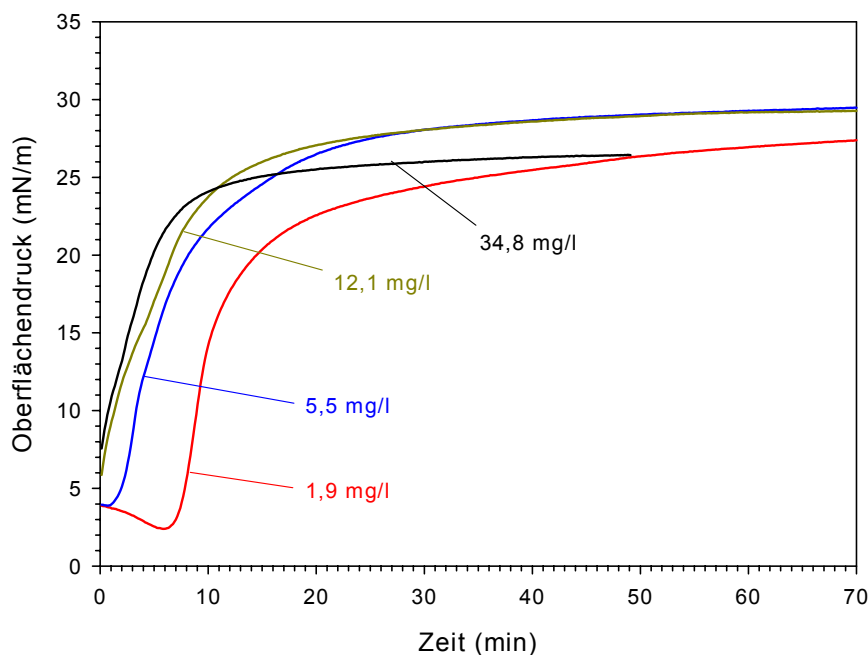


Abbildung 7-12: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von Q₃PVP (12-arm) an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

Der Vergleich der Oberflächendruckänderung bei der Adsorption von Q₃PVP's unterschiedlicher Architektur (s. Abbildung 7-13) zeigt, daß die Sternpolymere unabhängig von ihrer Armzahl einem gemeinsamen Sättigungsdruck entgegenstreben. Das lineare Polymer scheint hingegen diesen Enddruck nicht zu erreichen. Gründe dafür können der schon erwähnte partielle Kollaps sein, und die Tatsache, daß es sehr lange dauern kann, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Ein Unterschied zwischen dem Einfluß auf das Adsorptionsverhalten von linearem und den sternförmigem Q₃PVP bleibt aber bestehen. Während der Endzustand, der von den sternförmigen Polymeren angestrebt wird, unabhängig von der Struktur zu sein scheint, so zeigt sich für die Oberflächendruckänderung auf dem Weg dahin die Tendenz, daß sie mit zunehmender Armzahl zunimmt, d.h., der Oberflächendruck steigt schneller, je globulärer das adsorbierende Q₃PVP ist (vgl. den vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 7-13). Dies bestätigt die Annahme die am System DODA/Polyacrylsäure getroffen wurde, daß die Architektur des Polyelektrolyten einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Oberflächendruckänderung hat. Darüber hinaus zeigt sich bei Q₃PVP die gleiche Analogie zu den Schub-Flächen-Isothermen. So wie bei den π/A -Isothermen der Platzbedarf kontinuierlich wächst, erhöht sich hier die Geschwindigkeit beim Anstieg des Oberflächendrucks mit der Armzahl. Das bedeutet, daß die Reorganisation der Komplex-Monoschicht, die zum Druckanstieg führt, für Q₃PVP schneller abläuft, wenn das Polymer mehr Arme hat. Anders herum betrachtet, heißt das aber auch, daß ein kompaktes

Molekül weniger Reorganisationsmöglichkeiten hat als ein flexibles. Wenn die Polyelektrolyte miteinander in Wechselwirkung treten kommt es deshalb schneller zum Druckanstieg. Die Vorstellung von Q₃PVP als kompakteres Molekül korreliert mit der höheren Rigidität gegenüber Polyacrylsäure, die in Kapitel 6.2.1 (S. 58) erläutert wurde.

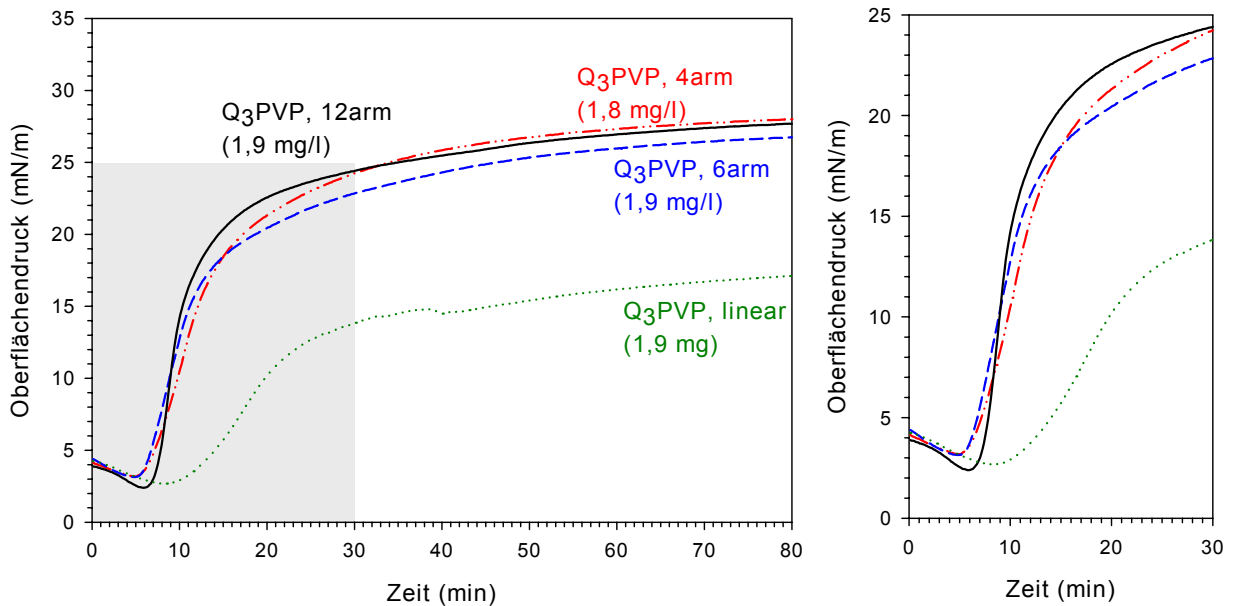


Abbildung 7-13: Vergleich der Adsorption von Q₃PVP verschiedener Konformationen an eine DMPA-Monoschicht (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

Adsorption von Q₁PVP (linear)

Auch Q₁PVP (linear) zeigt die bereits bekannte Induktionsphase. Im Gegensatz zu Subphasen mit Polyacrylsäure oder Q₃PVP tritt sie aber auch noch bei erhöhter Konzentration auf. Der Kurvenverlauf selber ist relativ homogen, ein Einknicken der Adsorptionskurve wie bei linearem Q₃PVP ist nicht zu beobachten (s. Abbildung 7-14). Bei der höchsten Konzentration zeigt sich lediglich eine leichte Druckschwankung nach ca. 30 Minuten. Angesichts der Tatsache, daß sich Teile des Polyelektrolyten in die Monoschicht einlagern, führt die Adsorption zu einer hohen Belastung des komprimierten Films. Ein (partieller) Kollaps ist daher nicht unwahrscheinlich.

Bei einer niedrigen Polyelektrolyt-Konzentration zeigt sich ein weiteres Phänomen im Adsorptionsverhalten: nach dem anfänglichen Druckabfall kommt es zu einer ca. 20-minütigen Plateauphase, bevor der Druckanstieg beginnt. Ein vergleichbares Verhalten wurde auch für die Proteinadsorption an DMPA-Monoschichten beobachtet^[221]. Der Reorganisationsprozeß, der zum Druckanstieg führt scheint in diesem Fall stark verzögert.

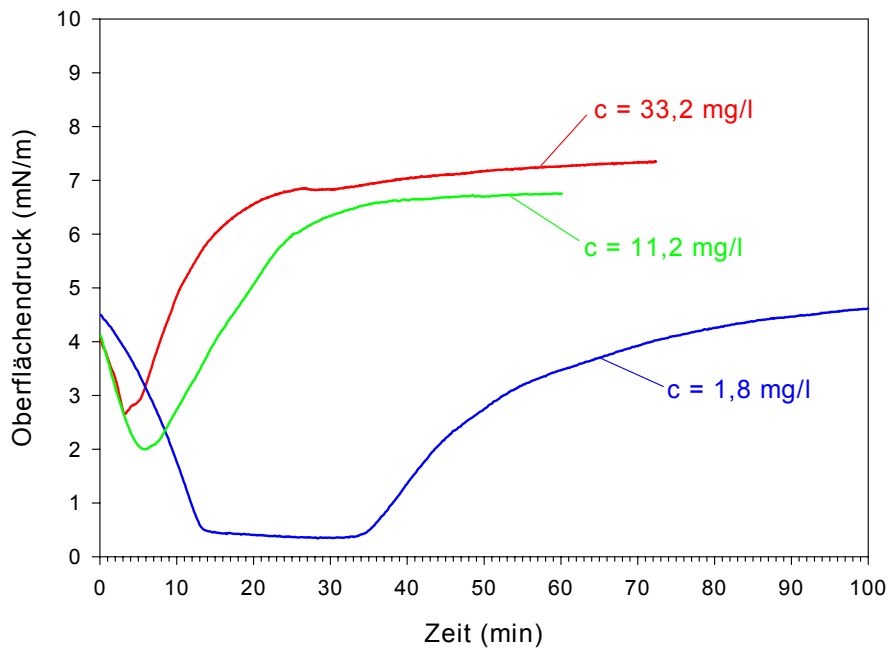


Abbildung 7-14: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von linearem Q₁PVP an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

Vergleich der unterschiedlichen quartärnisierten Polyvinylpyridine

Q₃PVP und Q₁PVP zeigen einige Gemeinsamkeiten im Adsorptionsverhalten, wie das Auftreten einer Induktionsphase, die bei beiden Polymeren mit einem Druckabfall einhergeht. Ein Vergleich der Adsorption der kationischen Polyelektrolyte, wie er in Abbildung 7-15 dargestellt ist, zeigt aber auch einen signifikanten Unterschied im Kurvenverlauf. So ist die Induktionsphase bei Q₁PVP viermal länger als bei Q₃PVP und durchläuft eine zwanzigminütige Plateauphase, in der keine Druckänderung stattfindet. Beide Polyelektrolyte zeigen einen Enddruck, der deutlich niedriger ist, als es der Unterschied der π/A -Isothermen auf Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase erwarten läßt. Aus Abbildung 6-9 geht hervor, daß der Transfer einer DMPA-Monoschicht bei 5 mN/m zu einer signifikanten Druckänderung führen sollte. (Q₁PVP: 5 mN/m \rightarrow 30 mN/m; Q₃PVP: 5 mN/m \rightarrow 38 mN/m). Der gemessene Enddruck, der bei der Adsorption an die komprimierte Monoschicht erreicht wird, ist für beide Polyelektrolyte deutlich niedriger als erwartet. Bei Q₁PVP-Subphase ist dieses Verhalten stärker ausgeprägt als im System DMPA/Q₃PVP (Q₁PVP: 5 mN/m; Q₃PVP: 19 mN/m).

Der Kurvenverlauf bzw. die Induktionsphase wurde für beide Polymere mit einer Reorganisation in der Monoschicht erklärt. Diese Umordnungsprozesse sind auch für den beobachteten Druckanstieg verantwortlich. Da sich die Polyelektrolyte nur in der Länge des quartärnisierten Restes (C₁ gegenüber C₃) unterscheiden, sollte die Relaxation nicht zu einem Adsorptions-

verhalten führen, das sich stark voneinander unterscheidet. Wie am Beispiel der Schub-Flächen-Isothermen diskutiert wurde, kommt es wahrscheinlich zu einem Einschub der Alkylketten der Q_n PVP's in die Monoschicht (s. Kapitel 6.4, S. 64). Der längere Alkylrest des Q_3 PVP's ist beweglicher als der kurze Methylrest des Q_1 PVP's und kann aufgrund seiner Länge auch stärkere hydrophobe Wechselwirkungen zu den Alkylresten des Amphiphils ausbilden. Es ist daher wahrscheinlich, daß eine Einlagerung und damit ein Anstieg im Oberflächendruck bei Q_3 PVP schneller abläuft als beim methylierten Polyvinylpyridin, bzw. daß diese Einlagerung bei der Adsorption an eine komprimierte Monoschicht nicht in dem Maße stattfindet, wie es bei der Komplexbildung vor der Kompression möglich ist.

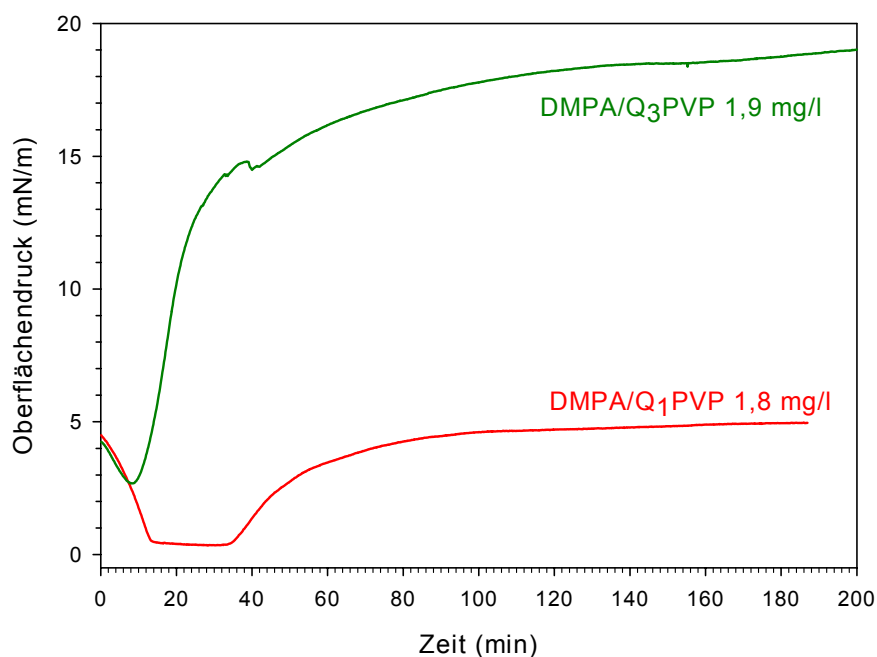


Abbildung 7-15: Vergleich der Adsorption von linearem Q_3 PVP und Q_1 PVP an eine DMPA-Monoschicht (Übertragungsdruck: 5 mN/m)

7.1.3 Adsorption weiterer Polyelektrolyte an DMPA-Monoschichten

Adsorption von PVBAC

PVBAC ist ein Polyelektrolyt der den quartärnisierten Polyvinylpyridinen strukturell ähnlich ist. Die Schub-Flächen-Isothermen zeigen Gemeinsamkeiten, weswegen auch Gemeinsamkeiten im Adsorptionsverhalten erwartet werden können. Die Verfolgung der Oberflächendruckänderung bei einer Konzentration von 11,1 mg/l zeigt hingegen einen Kurvenverlauf, wie er auch für andere flexibelkettige Polymere wie PSS und CMC gefunden wurde^[10] und der auf eine diffusionskontrollierte Adsorption hindeutet. Eine Induktionsphase wie sie bei Polyacrylsäure und den Q_n PVP's gefunden wird, ist bei dieser Konzentration nicht zu beobachten. Nur bei der

niedrigsten verwendeten Konzentration von 1,8 mg/l tritt eine Induktionsphase von ca. 10 Minuten auf, bevor es zum Druckanstieg kommt. Anscheinend verlagert sich bei sehr niedrigen Konzentrationen der bestimmende Schritt im Adsorptionsprozeß vom Massetransport zur Reorganisation. Mit Blick auf die aufgenommenen Kurven kann man die Annahme aufstellen, daß oberhalb einer bestimmten Subphasenkonzentration die Moleküle so schnell adsorbieren, daß sie bereits in Wechselwirkung miteinander treten, bevor ein Umordnungsprozeß stattfindet. Dies würde zu dem beobachteten, direkten Druckanstieg führen. Ist die Konzentration gering genug, dann ist um das adsorbierte Molekül herum genügend Platz für eine Relaxation. Erst wenn es mit den gleich geladenen Nachbarmolekülen in Wechselwirkung tritt kommt es zu einem Anstieg des Oberflächendrucks, d.h., es tritt eine Induktionsphase auf.

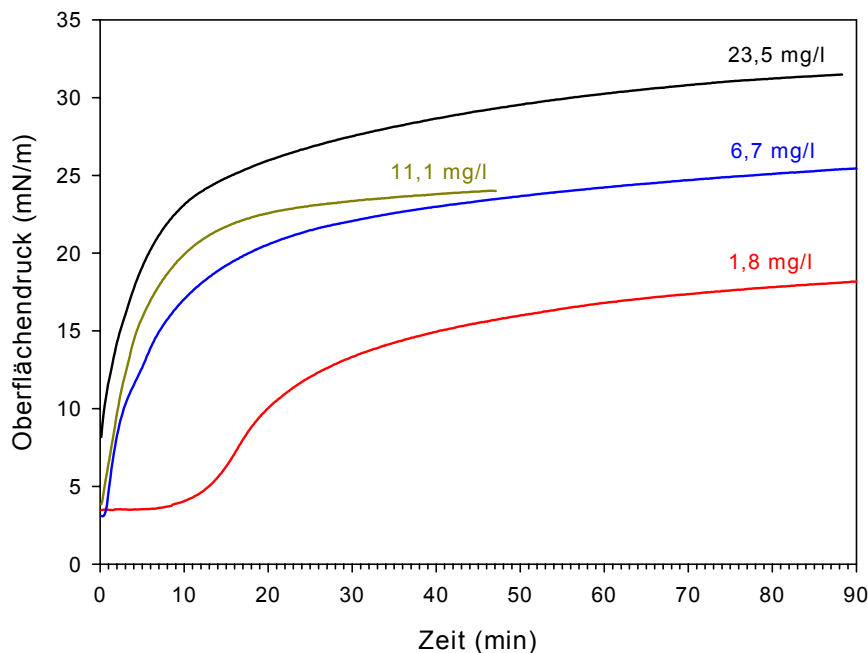


Abbildung 7-16: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption von PVBAC an DMPA-Monoschichten (Übertragungsdruck: 4 mN/m)

Analog zur Adsorption von linearem Q₃PVP zeigt sich auch bei PVBAC ein Absinken des erreichten Sättigungsdrucks mit sinkender Polyelektrolytkonzentration in der Subphase. Der theoretische Enddruck von ca. 40 mN/m, der sich aus dem Vergleich der Schub-Flächen-Isothermen (s. Abbildung 6-7) ergibt, wird nicht erreicht. Ein leichter aber stetiger Druckanstieg bei Abbruch der Messung deutet darauf hin, daß der Gleichgewichtszustand angestrebt wird, es ist aber fraglich, ob er erreicht wird bzw. wie lange dies dauern würde.

Adsorption von PPPN

Das Adsorptionsverhalten des Poly(p-phenylen)-Derivats PPPN wurde von ENGELKING bereits für die Adsorption an die Monoschicht eines azobenzolhaltigen Amphiphils untersucht^[10]. Der Adsorptionsprozeß wurde dabei UV/Vis-spektroskopisch über die Reorganisation der Azobenzolchromophore bei der Anlagerung des Polyelektrolyten verfolgt. Eine Untersuchung über die zeitliche Änderung des Oberflächendrucks wurde bislang nicht durchgeführt. Es erscheint daher interessant die Adsorption von PPPN mit einer weiteren Methode zu untersuchen. In Abbildung 7-17 ist der Verlauf der Oberflächendruckänderung mit der Zeit für die Adsorption von PPPN an eine DMPA-Monoschicht dargestellt. Aus der Schub-Flächen-Isotherme der Amphiphilmonoschicht auf Wasser und der auf polyelektrolythaltiger Subphase ist ersichtlich, daß die Anlagerung des geladenen Polymers zu einer starken Aufweitung der Monoschicht führt (vgl. Abbildung 6-7). Die Monoschicht wird daher nicht bei einem definierten Oberflächendruck übertragen, sondern bei einer bestimmten Fläche pro Molekül in der Monoschicht, die über dem Platzbedarf der Komplex-Monoschicht am Kollapsunkt liegt. Damit soll vermieden werden, daß in einem Bereich übertragen wird, in dem die Adsorption zu einem Kollaps der Komplex-Monoschicht führt. Die Messung beginnt deshalb bei einem Oberflächendruck von 0 mN/m. Zunächst ist keine Druckänderung zu beobachten, erst nach ca. acht Minuten steigt der Oberflächendruck an.

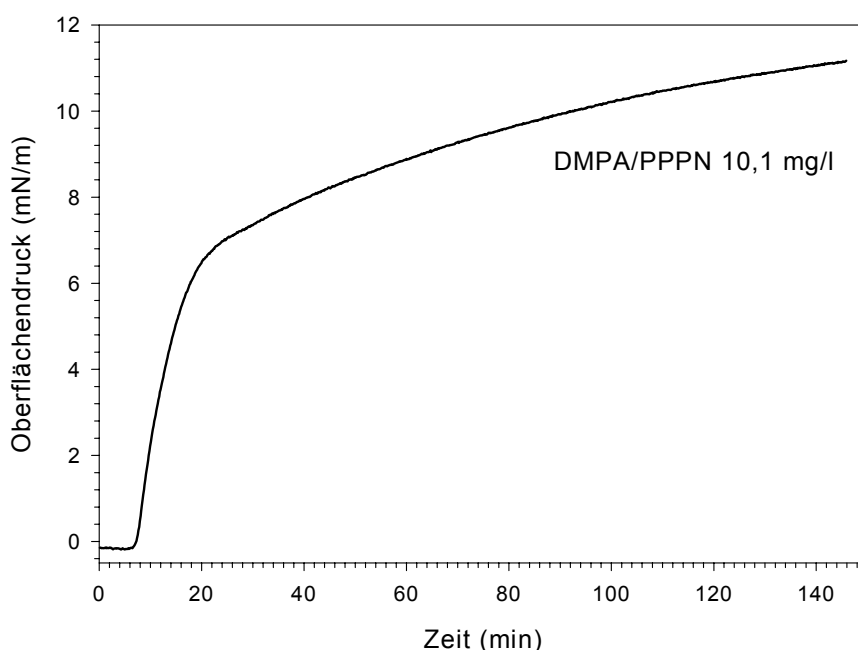


Abbildung 7-17: Oberflächendruck-Zeit-Kurven für die Adsorption des kettensteifen PPPN an eine DMPA-Monoschicht (Übertragungsfläche: 80 \AA^2)

Das Auftreten einer Induktionsphase im Verlauf der Adsorptionskurve von PPPN ist nicht unerwartet und bestätigt das Verhalten, das bei der UV/Vis-spektroskopischen Verfolgung der Adsorption von PPPN an eine Monoschicht eines azobenzolhaltigen Amphiphils beobachtet wurde^[133]. Beide Methoden sind indirekte Meßtechniken, d.h., das detektierte Signal wird durch einen Umordnungsprozeß in der Monoschicht erzeugt. Ist dieser Umordnungsprozeß langsamer als der Transport des Polymers zur Oberfläche, tritt eine Verzögerung des Meßsignals auf, die sich durch eine Induktionsphase bemerkbar macht.

Ein Erklärungsansatz für den Reorganisationsprozeß, der zum beobachteten sigmoidalen Verlauf führt, wurde von ENGELKING am Beispiel DODA/PPPS aufgestellt, das einen analogen Kurvenverlauf zeigt^[228] (vgl. auch Abbildung 7-22). Dabei wird von folgender Überlegung ausgegangen: Es ist bekannt, daß sich stäbchenförmige Polymere an festen Oberflächen parallel zueinander anordnen, um eine dichte Anordnung einzunehmen^[34]. Oberhalb einer bestimmten Konzentration kommt es zu einer anisotropen Anordnung der Moleküle, die als zweidimensional-nematische Phase aufgefaßt werden kann. Diese Vorstellung ist auch auf Amphiphilmonoschichten als Modelloberflächen für die Polyelektrolytadsorption übertragbar. Bei niedriger Polymerkonzentration an der Grenzfläche sind die Moleküle regellos verteilt (s. Abbildung 7-18). Dies führt zunächst zu keiner Änderung der Monoschichtstruktur. Mit wachsender Belegungsdichte ordnen sich die stäbchenförmigen Polyelektrolyte um und bilden Aggregate aus. Die Aggregate wachsen mit fortschreitender Polymeranlagerung an die Monoschicht und treten miteinander in Wechselwirkung, was zum beobachteten verzögerten Druckanstieg führt. Dieser Prozeß kann als zweidimensionale Kristallisation aufgefaßt werden und wurde mit der entsprechenden Kinetik beschrieben. Die Tatsache, daß mit unterschiedlichen Methoden und unterschiedlichen kettensteifen Polyelektrolyten ein vergleichbares Adsorptionsverhalten gefunden wird, läßt daher vermuten, daß kettensteife Polyelektrolyte den Adsorptionsprozeß aufgrund ihrer Struktur bestimmen. Die Art der Grenzfläche scheint hingegen eine untergeordnete Rolle zu spielen.

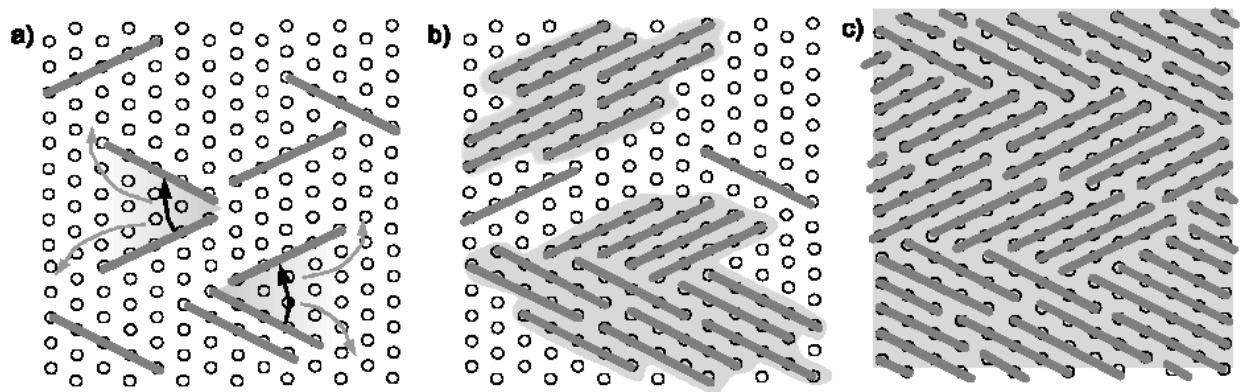


Abbildung 7-18: Modell zur Umordnung stäbchenförmiger Polyelektrolyte angelagert an eine Amphiphilmonoschicht: a) niedrige Belegungsichte, isotrope Verteilung einzelner Moleküle, b) Ausbildung separierter, zweidimensional-nematischer (kristalliner) Bereiche, c) idealer Endzustand des Adsorptions- und Umordnungsvorgangs mit 100% Belegung (Amphiphilpositionen als leere Kreise symbolisiert); aus [10]

7.1.4 *Ansatz zur Beschreibung der Oberflächendruckänderung bei der Adsorption flexibelkettiger Polyelektrolyte*

Während kettensteife Systeme wie PPPS und PPPN große Ähnlichkeiten im Kurvenverlauf der Oberflächendruckänderung zeigen, gibt es bei flexibelkettigen Systemen Variationen im Adsorptionsverhalten (vgl. z.B. Abbildung 7-15). Je nach chemischer Natur und Konzentration des verwendeten Polyelektrolyten kann ein Kurvenverlauf beobachtet werden, wie er für eine diffusionskontrollierte Adsorption erwartet wird oder es kann zur Ausbildung einer Induktionsphase kommen. In den bislang untersuchten Systemen können diese Induktionsphasen im Gegensatz zu den kettensteifen Systemen auch mit einem Druckabfall einhergehen. Dieses Verhalten wurde mit der Ladungskompensation bei der Anlagerung an die geladene Monoschicht erklärt. Der Polyelektrolyt-Komplex kann eine geringere Fläche einnehmen, da die Abstoßung zwischen den geladenen Kopfgruppen des Amphiphils und den ionischen Gruppen des Polyelektrolyten abgeschwächt ist. Eine Kontraktion der Monoschicht setzt aber auch voraus, daß der bereits adsorbierte Polyelektrolyt beweglich genug ist, dieser Umordnung zu folgen. In flexiblen Systemen sollte dies möglich sein. Kettensteife System haben durch das rigide Polymerrückgrat fixierte Ladungen und können einer solchen Kontraktion nicht folgen. Die Induktionsphase dieser Systeme zeigt daher auch keinen Druckabfall.

Flexibilität der Polymerkette, die eine Kontraktion zuläßt, kann auch eine Ausdehnung der Kette erlauben, was zum beobachteten Druckanstieg führen kann. Eine einfache Überlegung hinter dieser Annahme ist, daß die attraktiven Wechselwirkungen, die zur Adsorption führen, größer

werden, wenn die Zahl der Adsorptionsstellen steigt. Aus diesem Grund entfalten sich die meisten Proteine an der Luft/Wasser-Grenzfläche^[68]. Das Prinzip der strukturellen Relaxation nach der Anlagerung wurde für synthetische Polymere zuerst von ELAISSARI und PEFFERKORN am Beispiel der Adsorption von Poly(4-vinylpyridin) an Polystyrol latex beschrieben^[53]. Dabei beschreiben sie das adsorbierende Polymer als Scheibe, die aufgrund der konformellen Ausdehnung bei der Relaxation wächst. Dieses Modell wird deshalb auch als „growing disc“-Modell bezeichnet. Eine schematische Vorstellung ist in Abbildung 7-19 dargestellt.

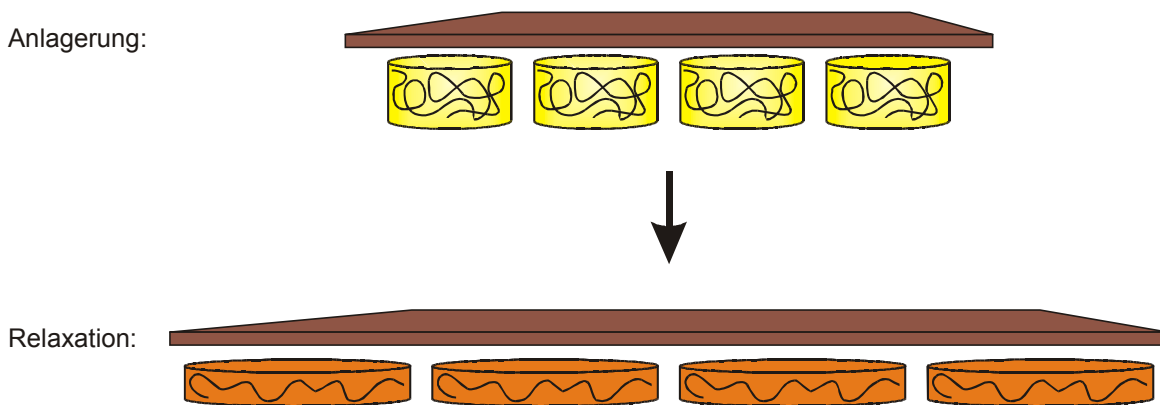


Abbildung 7-19: Schematische Darstellung des „growing disc“-Modells

Die Abbildung veranschaulicht die Zunahme der belegten Fläche mit dem Wachstum der Scheiben, d.h. der Relaxation des Polymers. Gleichzeitig sollte mit der Relaxation im Vergleich zur Anlagerung eine Abnahme der Adsorptionsschichtdicke einhergehen.

Die Beschreibung des adsorbierenden Polymers als Scheibe verbildlicht dabei auch die unterschiedlichen Gründe für die in dieser Arbeit untersuchte Oberflächendruckänderung mit der Zeit. Im verwendeten Versuchsaufbau wird die zu Verfügung stehende Oberfläche konstant gehalten. Eine Ausdehnung des adsorbierten Polyelektrolyten übt einen höheren lateralen Druck auf die Monoschicht aus, der sich im beobachteten Anstieg des Oberflächendrucks äußert. Darüber hinaus werden die „Scheiben“ bei fortschreitendem Wachstum miteinander in Kontakt treten. Dies entspricht den abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolytketten, die ebenfalls zu einem Druckanstieg führen.

Das „growing disc“-Modell wurde von VAN EIJK und COHEN STUART weiterentwickelt^[241] und für die Simulation der Adsorption von Polyethylenoxid an eine Graphitoberfläche verwendet^[242]. Abbildung 7-20 zeigt die zeitliche Änderung des Radius der adsorbierten Polymere parallel zur Oberfläche. Wie auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Polyacrylsäuren und Q_nPVP's zeigt

der Kurvenverlauf ein Minimum, d.h., zu Beginn der Adsorption findet eine Kontraktion des Polymers statt, gefolgt von einer Relaxation der Kette.

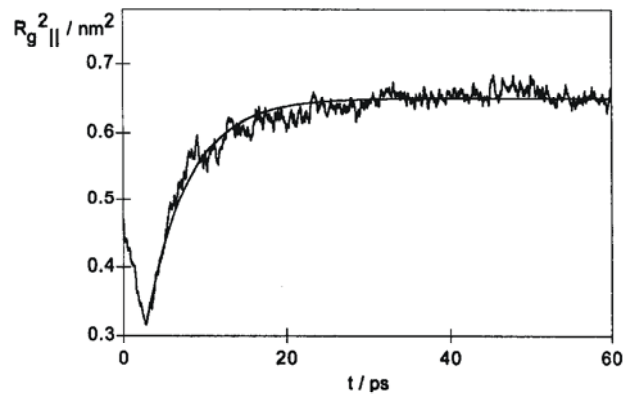


Abbildung 7-20: Simulation der Adsorption von Polyethylenoxid an eine Graphitoberfläche: Änderung des zur Oberfläche parallelen Molekylradius der adsorbierten Polymere mit der Zeit (aus ^[242])

Es ist festzuhalten, daß sich die Adsorption von Q_nPVP und Polyacrylsäure mit diesem Modell qualitativ beschreiben läßt. Dabei führt das Wechselspiel der Kräfte, die die Entfaltung bzw. die Kontraktion des Polymers fördern, zur beobachteten Induktionsphase. Insbesondere bei niedrigen Konzentrationen sollte dieses Verhalten sichtbar sein, da es in diesem Fall länger dauert, bis das System dem Gleichgewicht zwischen diesen Einflußgrößen entgegenläuft⁷. Geht man von einem Gleichgewichtsprozeß aus, muß es nicht zwangsläufig zu einem Druckanstieg aufgrund der Relaxation des Polymers kommen. Es ist ebenso vorstellbar, daß die Kontraktion zum energetisch günstigsten Zustand führt. In diesem Fall würde sich an eine Induktionsphase ein kontinuierlicher Druckabfall anschließen.

Im Prinzip sollten die bislang getroffenen Annahmen auch für anderen flexibelkettige Polyelektrolyte gelten. Die Adsorption von PSS und CMC wurden jedoch mit einer diffusionskontrollierten Kinetik beschrieben^[10]. Betrachtet man die von ENGELKING durchgeführten Messungen genauer, so ist für die Adsorption von Polystyrolsulfonat bei sehr geringen Konzentrationen ein Kurvenverlauf zu erkennen, der auch als Induktionsphase ausgelegt werden kann (s. Abbildung 7-21). Das Beispiel PVBAC zeigt, daß das Auftreten einer Induktionsphase stark von der Konzentration abhängen kann. Es ist deshalb vorstellbar, daß ein solches Verhalten bei PSS bei wesentlich niedrigeren Konzentrationen auftritt als bei Q_nPVP oder Polyacrylsäure. Darüber hinaus zeigt der kontinuierliche Druckabfall im weiteren

⁷ Die zeitliche Skala in Abbildung 7-20 verdeutlicht den Zeitrahmen (wenige Picosekunden) in dem die Induktionsphase durchlaufen wird.

Adsorptionsverlauf, daß die Ladungskompensation bei der Adsorption von PSS an eine DODA-Monoschicht zum energetisch stabileren Gleichgewichtszustands führt.

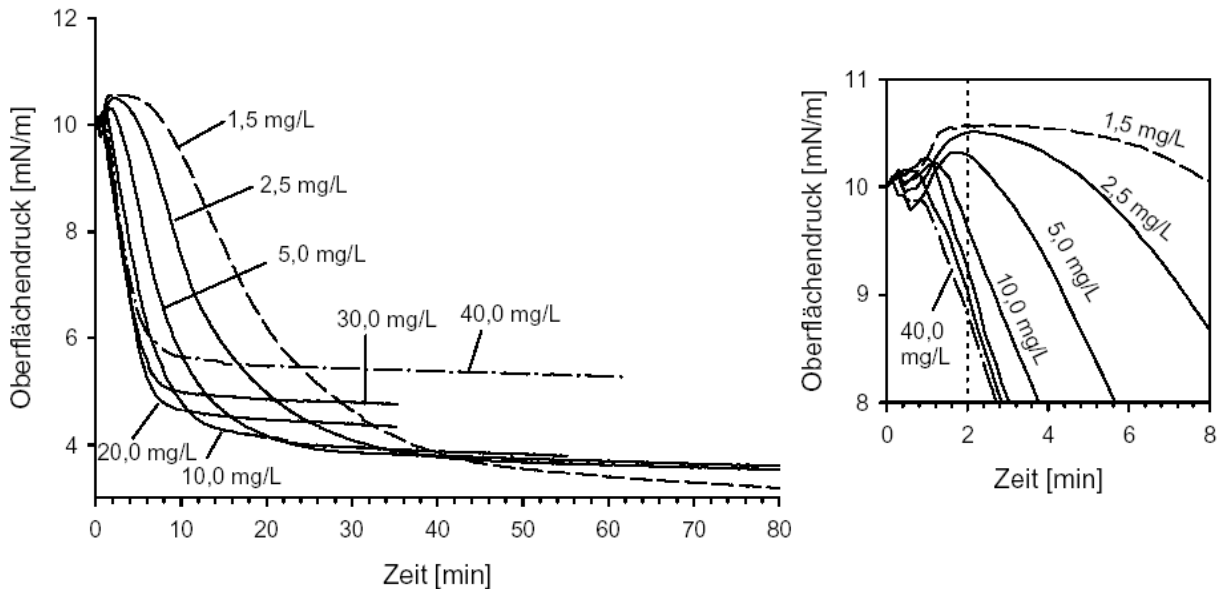


Abbildung 7-21: Adsorption von PSS an DODA-Monoschichten (Startdruck 10 mN/m); Oberflächendruck-Zeit-Kurven für unterschiedliche Polymerkonzentrationen (links); vergrößerter Ausschnitt der Startphase (rechts); aus [10]

Für das Adsorptionsverhalten von Carboxymethylcellulose findet ENGELKING auch bei niedrigen Konzentrationen keine Induktionsphase. CMC unterscheidet sich von PSS und den in dieser Arbeit untersuchten Polyelektrolyten allerdings darin, daß es eine deutlich größere Hydrophilie besitzt und selbst im neutralen Zustand ein aufgeweitestes Polymerknäuel ausbildet. Das unterschiedliche Verhalten kann deshalb dahin gehend gedeutet werden, daß das Polymerrückgrat keine Tendenzen zum Einbau in die Monoschicht und auch keine ausgeprägten Konformationsänderungen im Polymerknäuel ablaufen. Eine Reorganisation um den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen ist daher möglicherweise nicht nötig oder läuft so schnell ab, daß sie über die Änderung des Oberflächendrucks mit der Zeit nicht erfaßt werden kann.

7.1.5 Zusammenfassung der Verfolgung der Adsorption über die Oberflächendruckänderung

Monoschichten geladener Amphiphile sind geeignete Modelloberflächen zu Untersuchung der Adsorption entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte. Über die Oberflächendruckänderung nach der Übertragung einer komprimierten Monoschicht auf eine polyelektrolythaltige Subphase konnte der Adsorptionsprozeß sternförmiger, flexibelkettiger und kettensteifer Polyelektrolyte

verfolgt werden. Diese Methode hat sich damit als eine allgemeine und variable Möglichkeit zur Aufklärung des Adsorptionsverhaltens bestätigt. Die Untersuchungen von Polyelektrolyten wie Polyacrylsäure, quartärnisierte Polyvinylpyridine oder PVBAC zeigt, daß das Adsorptionsverhalten flexibelkettiger Polymere voneinander abweichen kann. So kann eine ausgeprägte Induktionsphase bei der Adsorption auftreten, die mit einem Druckabfall einhergeht. Da die Messung der Oberflächendruckänderung eine indirekte Methode ist, d. h., der Druckanstieg ist keine direkte Folge der Polyelektrolytanlagerung, sondern das Ergebnis einer Neuorganisation der Monoschichtstruktur, deutet dieser Kurvenverlauf auf strukturelle Umordnungsprozesse in der Monoschicht hin. Auch kettensteife Polymere zeigen Reorganisationsphänomene, die zu einer Verzögerung des Druckanstiegs führen. Aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften flexibler und rigider Polymere ist eine gemeinsame Ursache für das Auftreten einer Induktionsphasen unwahrscheinlich. Der Erklärungsansatz für die Induktionsphase in kettensteifen Systemen, der in einer vorangegangenen Arbeit verwendet wurde, kann deshalb für das hier untersuchte PPPN dienen, nicht aber für die flexibelkettigen Polyelektrolyte. Eine Beschreibung der Adsorptionskinetik von Polyacrylsäure oder Q_n PVP scheint nach dem „growing disc“-Modell möglich, das die zunehmende Kontaktfläche eines adsorbierten und nachfolgend relaxierenden Polymers beschreibt. Das „growing disc“-Modell ist für die Adsorption an feste Oberflächen aufgestellt worden. Die Tatsache, daß die Adsorption an Monoschichten geladener Amphiphile vergleichbare Ergebnisse liefert, unterstreicht die Eignung dieses Systems als Modelloberfläche zur Untersuchung des Adsorptionsprozesses.

Sternförmige Polyelektrolyte als Vertreter weiterer Polymerarchitekturen zeigen große Ähnlichkeiten im Adsorptionsverhalten zu ihren linearen Homologen. Dies läßt den Schluß zu, daß die Beschaffenheit der Arme der Sterne einen größeren Einfluß auf das Adsorptionsverhalten haben, als die Struktur des Moleküls an sich. Für die hier untersuchten Polymere heißt das, daß die Adsorption im wesentlichen von der flexibelkettigen Natur des Polyelektrolyten bestimmt wird, unabhängig davon, ob der Polyelektrolyt als einzelne Kette vorliegt oder mehrere Ketten über einen zentralen Punkt zu einem Stern verknüpft sind.

Den Erklärungen, die für die Adsorption der untersuchten Polyelektrolyte aufgestellt wurden, liegt nur die Untersuchung über die zeitliche Oberflächendruckänderung zu Grunde. Es erscheint daher ratsam die getroffenen Annahmen mit weiteren Methoden zu überprüfen. Da die Änderung des Oberflächendrucks eine indirekte Methode ist, liegt es nahe, nach weiteren Meßtechniken zu suchen, mit denen sich der Anlagerungsprozeß direkt verfolgen läßt oder die eine Auftrennung der Teilprozesse gegeneinander erlauben.

7.2 Untersuchung der Änderung der BREWSTER-Winkel-Helligkeit

Wie in den vorherigen Kapiteln festgestellt, werden weitere Untersuchungsmethoden benötigt, um den Einfluß der Teilprozesse der Adsorption aufzuklären. Dazu sind Methoden interessant, die gezielt die einzelnen Schritte detektieren können oder die die Einzelschritte gegeneinander auflösen können. Eine solche Methode kann die in Kapitel 4.1.2 vorgestellte Brewster-Winkel-Mikroskopie sein. Während diese Methode zunächst nur zur Visualisierung und Strukturuntersuchung von Monoschichten benutzt wurde^[123], erlaubt die gemessene Intensität des reflektierten Lichts nach Gleichung 4-6 auch eine Bestimmung der Schichtdicke. Von MUL et al. wurde dies experimentell bestätigt^[124]. Da sich bei der Adsorption die Schichtdicke mit der Zeit ändert, sollte über die Intensität I der BREWSTER-Winkel-Reflektivität eine zeitliche Verfolgung der Anlagerung des Polymers möglich sein. Mit dem hier verwendeten BREWSTER-Winkel-Mikroskop kann die BREWSTER-Winkel-Reflektivität nicht direkt gemessen werden, da die dazu notwendige Kalibrierung nicht möglich ist. Stattdessen wird die Änderung der mittleren Bildhelligkeit verfolgt. Da zwischen der Intensität I und der Bildhelligkeit ein linearer Zusammenhang besteht^[243], kann auf diese Weise eine Anlagerung verfolgt werden.

Erste Untersuchungen zur Eignung dieser Methode wurden zusammen mit ENGELKING am System DODA/PPPS durchgeführt^[244]. Dazu wird das Amphiphil auf einer reinen Wasser-subphase gespreitet, auf 10 mN/m komprimiert und anschließend auf die PPPS-Subphase übertragen. Unmittelbar nach dem Transfer erfolgt die Justage des Brewster-Winkel-Mikroskops und die Videoaufzeichnung. In einminütigem Abstand werden die Bilder digitalisiert und mit Hilfe eines Bildverarbeitungsprogramms die mittlerer Helligkeit über den gesamten Bildbereich bestimmt⁸.

Abbildung 7-22 zeigt die Änderung der mittleren Bildhelligkeit über den Adsorptionsverlauf im Vergleich zur Oberflächendruckänderung. Die Bildhelligkeit ändert sich ca. zehn Minuten lang kaum, um dann stark anzusteigen. Nach ungefähr 20 Minuten läuft die Kurve in ein Plateau, die Helligkeit zeigt nur noch leichte Schwankungen, die auf Bewegungen der Monoschicht auf der Wasseroberfläche und auf Vibrationen des Mediums zurückzuführen sind. Die zeitliche Änderung der BAM-Helligkeit hat gezeigt, daß dies eine Methode zur Verfolgung der Adsorption sein kann. Die Abbildung zeigt aber auch das Auftreten einer Induktionsphase, wie sie auch bei der Untersuchung der Adsorption über die Änderung des Oberflächendrucks auftritt. Dies läßt darauf schließen, daß die Ursachen, die zur Oberflächendruckerhöhung führen, nicht von den Einflüssen entkoppelt sind, die den Anstieg der Bildhelligkeit bewirken.

⁸ Ich danke Herrn Dr. Joachim Engelking für die Unterstützung bei der Auswertung der Messungen

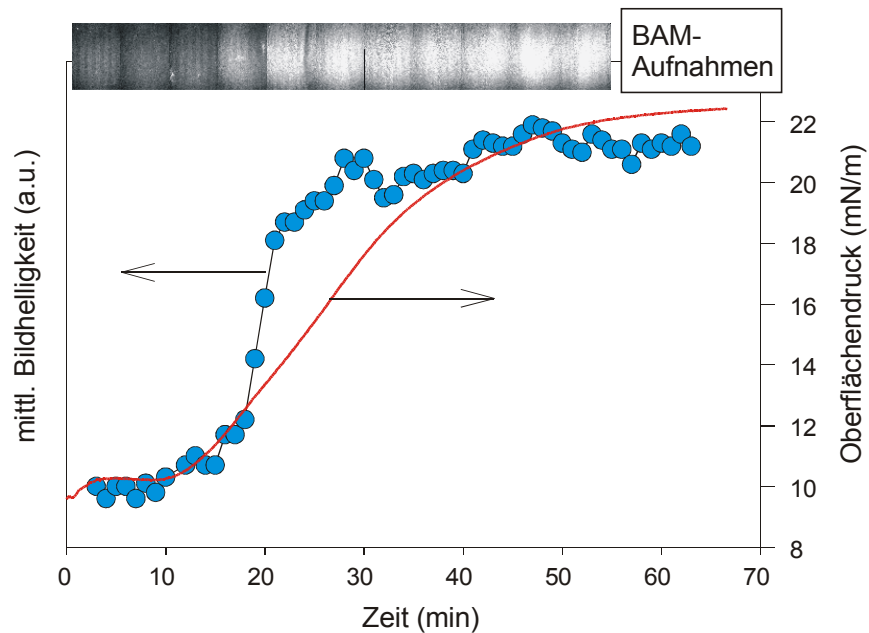


Abbildung 7-22: Änderung der Brewster-Winkel-Mikroskopie-Helligkeit bei der Adsorption von PPPS ($\bar{P}_n = 54$) an eine DODA-Monoschicht (angepaßt aus ^[244])

Der sigmoidale Verlauf der Oberflächendruckänderung konnte mit der Kinetik für eine zweidimensionale Kristallisation erklärt werden^[228]. Erst wenn die wachsenden Domänen miteinander in Kontakt treten kommt es zu einer Oberflächendruckänderung. Ein solcher Ordnungsprozeß kann zu einer erheblichen Änderung des Brechungsindex führen, der nach Gleichung 4-6 (S. 31) auch eine Änderung der Bildhelligkeit bewirken kann. Da die Schichtdickenzunahme durch die PPPS-Adsorption nur sehr gering ist^[10], kann ein signifikanter Einfluß der Brechungsindexänderung durch die Anlagerung des aromatischen Polymerrückgrates angenommen werden. Eine einfache Abschätzung der zu erwartenden Änderung des Brechungsindex läßt sich aus dem Vergleich der Brechungsindizes für Dodecan ($n_D^{77} = 1,4215$) als Modell für eine Monoschicht von Alkylketten und Biphenyl ($n_D^{77} = 1,5882$) als Modell für das adsorbierte PPPS erhalten^[244].

Die Induktionsphase bei der Verfolgung der Änderung der mittleren Bildhelligkeit kann vereinfacht auch mit folgender Vorstellung erklärt werden: Der Ausschnitt, der von der Monoschicht mit dem Meßstrahl erfaßt wird, ist relativ klein. Beim gewählten Übertragungsdruck befindet sich die Monoschicht in einer expandierten Phase, es besteht also eine gewisse Mobilität. Das Modell zur Erklärung der Oberflächendruckänderung geht davon aus, daß zunächst eine Anlagerung ohne meßbare Änderung des Oberflächendrucks stattfindet (vgl. dazu Abbildung 7-18). Geht man im vorliegenden Fall von einem größeren Einfluß des Brechungsindex auf die Bildhelligkeit aus, ist der Beitrag zur gemittelten Bildhelligkeit aufgrund der Verteilung dieser Mikrodomänen über die zu Verfügung stehende Fläche vermutlich sehr

gering. Eine Änderung der mittleren Bildhelligkeit wird sich erst dann bemerkbar machen, wenn eine ausreichende Zahl der geordneten Domänen im erfaßten Bereich auftritt. Die Kumulation dieser Domänen bzw. ihr Wachstum im erfaßten Meßbereich dauert einige Zeit und macht sich durch das Auftreten einer Induktionsphase bemerkbar, in der keine Signaländerung auftritt. Bei einer erhöhte Konzentration der Domänen im Strahlengang bzw. bei einem Zusammenwachsen, ist ein rascher Anstieg der gemessenen Helligkeit zu erwarten. Der Kurvenverlauf spiegelt dies wieder.

Die direkte Verfolgung der Anlagerung eines Polyelektrolyten an eine Monoschicht über die Brewster-Winkel-Helligkeit scheint für das System DODA/PPPS nicht möglich. Es wurde deswegen ein weiteres System gewählt, um die Eignung dieser Methode zu untersuchen. Das System DMPA/Q₁PVP zeigt genau wie das System DODA/PPPS eine Induktionsphase. Q₁PVP ist im Gegensatz zum Poly(p-phenylen)-Derivat PPPS ein flexibelkettiger Polyelektrolyt. Die Umordnung zu einer hochgeordneten Struktur wie bei einem kettensteifen Polymer ist daher eher unwahrscheinlich. Darüber hinaus zeigt sich ein Druckabfall während der Induktionsphase, der auf einer Kontraktion der Monoschicht bei der Polymeranlagerung beruhen kann. Aufgrund dessen scheint dieses System zur Untersuchung mit der Brewster-Winkel-Mikroskopie besonders interessant.

Die Durchführung und Auswertung erfolgt analog zu den Schritten beim System DODA/PPPS. Die Bilder wurden in diesem Fall aber nicht extern aufgezeichnet und digitalisiert, sondern mit Hilfe eines „Framegrabbers“ direkt gespeichert. Abbildung 7-23 zeigt den Verlauf der mittleren Bildhelligkeit bei der Adsorption von Q₁PVP im Vergleich zur Oberflächendruckänderung. Der Kurvenverlauf der Helligkeitsänderung zeigt ein Verhalten, das qualitativ dem inversen Verlauf der Oberflächendruckänderung entspricht. Zu Beginn ist ein Anstieg in der gemessenen Intensität zu beobachten, der nach ca. vier Minuten in eine längere Relaxationsphase übergeht. Erst nach 70 Minuten erreicht die mittlere Bildhelligkeit eine Plateauphase.

Wie auch für das System DODA/PPPS muß die beobachtete Änderung in der Bildhelligkeit auf eine Veränderung der Schichtdicke oder des Brechungsindex zurückgeführt werden können. Der Unterschied im Brechungsindex zwischen einer DMPA-Monoschicht ($n_D^{20} = 1,45$)^[91] und 4-Ethylvinylpyridin ($n_D^{20} = 1,5009$) als Modell für das adsorbierende Q₁PVP ist deutlich geringer als im System DODA/PPPS ($\Delta n_{\text{DMPA/Q1PVP}} \sim 0,05$; $\Delta n_{\text{DODA/PPPS}} \sim 0,16$). Dies legt die Vermutung nahe, daß in diesem Fall eine Schichtdickenänderung eine Rolle spielt.

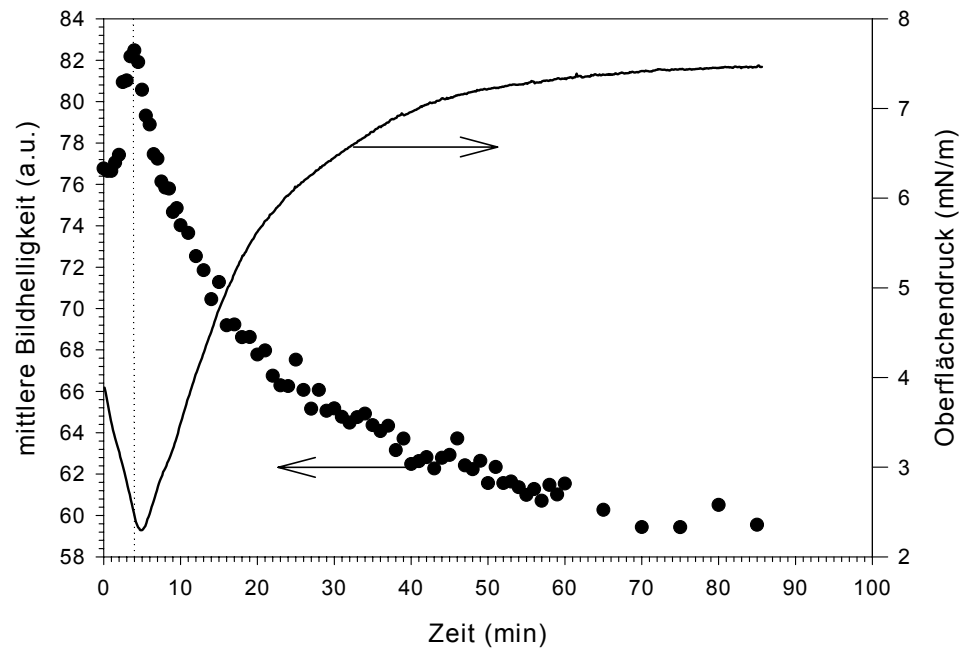


Abbildung 7-23: Änderung der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie-Helligkeit bei Adsorption von Q₁PVP an eine DMPA-Monoschicht

Der beobachtete Anstieg der Helligkeit in den ersten vier Minuten und der anschließende Abfall sollte also mit einer Verbreiterung der Adsorptionsschicht einhergehen. Bei Betrachtung der mit dem Anstieg der Helligkeit korrespondierenden Druckabnahme wird dies deutlich. Der Druckabfall wurde mit einer Kontraktion des Polyelektrolyten durch die Ladungskompensation bei der Anlagerung erklärt. Dies sollte zu einer Vergrößerung der Schichtdicke des an der Monoschicht adsorbierten Polymers führen und erklärt den gleichzeitigen Anstieg der mittleren Bildhelligkeit. Die Ausbildung dickerer Adsorptionsschichten ist im Vergleich zu kettensteifen Systemen wie PPPS bei flexibelkettigen Polyelektrolyten grundsätzlich wahrscheinlicher. Flexible Polymere haben mehr Anordnungsmöglichkeiten an der Grenzfläche als ein Molekül, das einem steifen Stäbchen entspricht. Durch eine Adsorption in „loops“ oder „tails“ (s. dazu auch Kapitel 3.2.1) wird die adsorbierte Menge und damit die Schichtdicke erhöht. Diese Vorstellung sollte auch gelten, obwohl es sich beim untersuchten Polymer um einen Polyelektrolyten handelt, die sich aufgrund der elektrostatischen Abstoßung in salzarmer Lösung strecken. Aktuelle Untersuchungen haben gezeigt, daß flexibelkettige Polyelektrolyte auch bei niedrigen Konzentrationen in Lösung nicht in gestreckter Form vorliegen müssen^[23, 89]. ELAISSARI und PEFFERKORN gehen bei ihrem in Kapitel 7.1.4 (S. 91) vorgestellten „growing-disc“-Modell davon aus, daß der Polyelektrolyt zunächst in seiner Lösungskonformation adsorbiert. Das bedeutet ebenfalls, daß die Adsorption eines flexibelkettigen Moleküls im

Vergleich zu kettensteifen Polymeren zunächst zu einem deutlichen Anstieg der Schichtdicke führt.

Der langsame aber kontinuierlich Abfall in der Helligkeit, der mit dem Druckanstieg korrespondiert, kann mit einer Relaxation, d.h. einer Umordnung, der Monoschicht erklärt werden. Dabei entfaltet sich die Polymerkette teilweise und wird dadurch gestreckt. Die Schichtdicke nimmt durch diesen Prozeß ab, was die beobachtete abnehmende Bildhelligkeit erklärt. Dies wird auch in Abbildung 7-19 des „growing disc“-Modells durch die dünner, aber größer werdenden Scheiben veranschaulicht.

Ein solcher Relaxationsprozeß sollte, wie beobachtet, relativ langsam ablaufen, da er gegen die elektrostatischen Bindungskräfte abläuft. Eine Entfaltung ist prinzipiell entropisch ungünstig. Durch die neu entstehenden komplexierten Ionenpaare werden aber auch die jeweiligen Gegenionen freigesetzt, was einem deutlichen Entropiegewinn entspricht. Die Bindung selber stellt einen weiteren Energiegewinn dar. Es herrscht also ein komplexes Gleichgewicht zwischen verschiedenen Einflußgrößen, das sich eher schrittweise dem Endzustand nähert und so die lange Relaxationsdauer erklären kann. Durch eine Streckung der Polymerkette wird auch der laterale Druck auf die komplexierte Amphiphilmonoschicht erhöht, was sich im mit der abnehmenden Helligkeit steigenden Oberflächendruck bestätigt. Der Kurvenverlauf spiegelt demnach die Adsorptionsdynamik wieder. Seine einzelnen Abschnitte können durch Kombination von BREWSTER-Winkel-Helligkeitsmessung und Verfolgung der Oberflächendruckänderung den Teilprozessen der Adsorption zugeordnet werden.

7.3 Untersuchung der Änderung der UV/Vis-Reflektivität

Die Messung der UV/Vis-Reflektivität ist als zweite Methode in Betracht gezogen worden, um die Teilprozesse der Adsorption „direkter“ zu untersuchen. Wie in Kapitel 4.1.3 erläutert, wird mit dieser Meßmethode nur das Signal der Chromophore an der Grenzfläche erfaßt, das durch die Amphiphilmonoschicht verstärkt wird. Aus diesem Grund sollte eine direkte Verfolgung des Anlagerungsvorgangs möglich sein. Da Polyacrylsäure keine chromophoren Gruppen trägt, kommen für die Untersuchung nur die PPP-Derivate und die quartärnisierten Polyvinylpyridine in Frage.

Der Meßaufbau für die UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie ist mit dem in Abbildung 4-7 gezeigten Aufbau vergleichbar. Vor der eigentlichen Messung muß ein Referenzspektrum der reinen Wassersubphase aufgenommen werden. Die weitere Durchführung erfolgt analog den Übertragungsexperimenten, wie sie in Abschnitt 7.1 (S. 71) beschrieben ist. Es werden in

regelmäßigem Abstand Reflektionsspektren im Bereich von 300 – 600 nm aufgezeichnet (eine Minute bzw. 30 Sekunden).

Der in Abbildung 7-24 dargestellte Verlauf der Reflektivitätsänderung bei 325 nm zeigt einen Anstieg der Reflektivität direkt nach der Übertragung der DODA-Monoschicht auf die polyelektrolythaltige Subphase. Eine Induktionsphase wie bei der Oberflächendruckänderung tritt nicht auf. Dies zeigt, daß die Adsorption von PPPS direkt nach dem Transfer der Monoschicht einsetzt. Da die Adsorption, genauer gesagt der reine Anlagerungsprozeß, im Allgemeinen als schneller Prozeß verstanden wird, bestätigt diese Beobachtung die Annahme, daß die UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie eine direkte Methode zur Verfolgung der Adsorption von Polyelektrolyten sein kann. Die Reflektivität ist proportional zur angelagerten Menge. Mit dieser Methode ist daher prinzipiell auch eine Bestimmung der adsorbierten Menge möglich. Duijvenbode et al. haben eine Beziehung zwischen der beim Winkel θ gemessenen Reflektivität und der adsorbierten Menge Γ aufgestellt^[50, 245]:

$$\Gamma(t) = \Gamma(\infty) \left(\frac{\sqrt{R(\theta, t)} - \sqrt{R(\theta, 0)}}{\sqrt{R(\theta, \infty)} - \sqrt{R(\theta, 0)}} \right) \quad \text{Gleichung 7-1}$$

Mit den zur Verfügung stehenden Methoden ist die Ermittlung der gesamten adsorbierten Menge $\Gamma(\infty)$ nicht möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Ermittlung absoluter Adsorptionsmengen daher nicht weiter verfolgt.

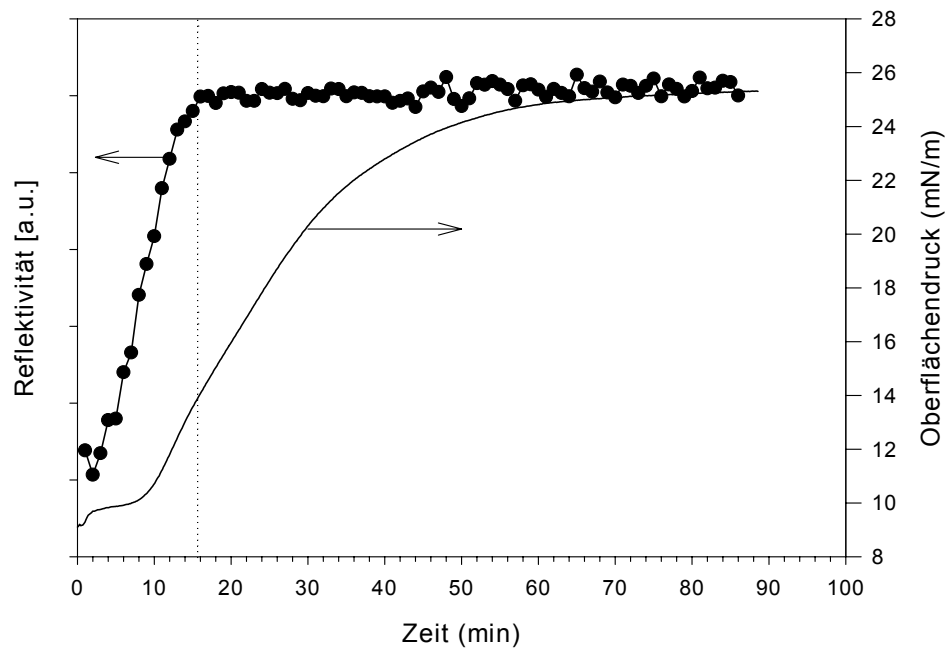


Abbildung 7-24: Vergleich der Verfolgung der Adsorption von PPPS ($\bar{P}_n = 54$) an eine DODA-Monoschicht über die Änderung des Oberflächendrucks und der Reflektivität bei 325 nm

Die Oberflächendruckmessungen haben gezeigt, daß es auch bei chemisch ähnlichen Polyelektrolyten, wie z.B. Q₁PVP, Q₃PVP oder PVBAC, zu deutlichen Abweichungen im Adsorptionsverhalten kommen kann. Um zu zeigen, daß die Verfolgung der Adsorption von PPPS an DODA-Monoschichten mittels UVR-Spektroskopie kein Einzelfall ist, soll die Methode an weiteren Systemen überprüft werden. Ein anderes kettensteifes Polymer ist das Poly(p-phenylen)-Derivat PPPN. Die Adsorption von PPPN an eine DMPA-Monoschicht zeigt wie PPPS eine Induktionsphase bei der Oberflächendruckänderung. Abbildung 7-25 zeigt die Änderung der Reflektivität bei 300 nm im Adsorptionsverlauf.

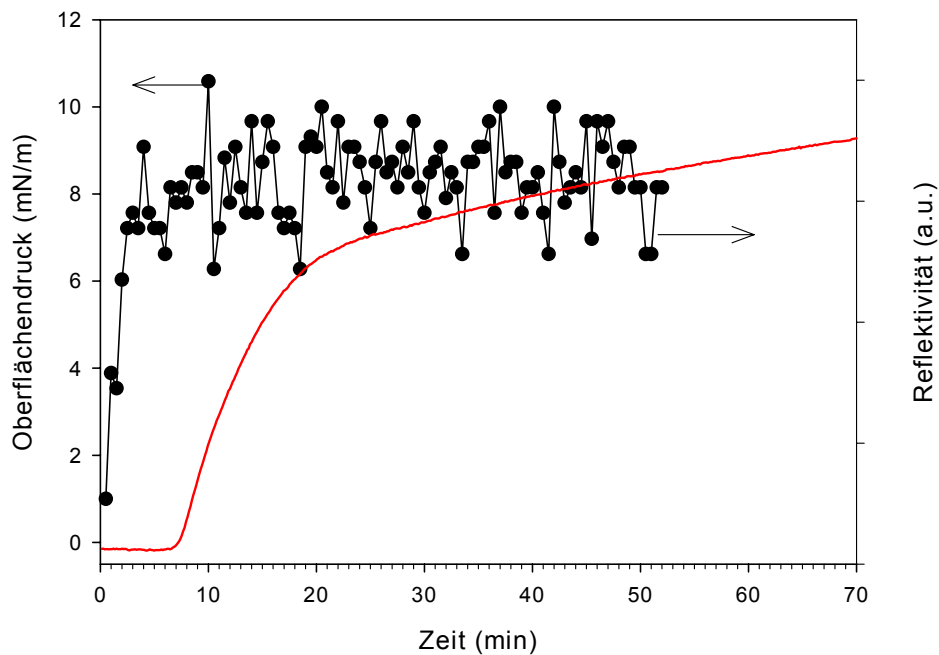


Abbildung 7-25: Vergleich der Verfolgung der Adsorption von PPPN an eine DMPA-Monoschicht über die Änderung des Oberflächendrucks und der Reflektivität bei 300 nm

Die Meßpunkte sind relativ weit gestreut, was apparative Ursachen hat. Das verwendete Spektrometer kann unterhalb von 300 nm kein klares Reflektivitätsspektrum aufnehmen. Das Absorptionsmaximum für PPPN liegt bei ca. 230 nm. Der aufgezeichnete Reflektivitätsverlauf liegt in der Flanke des Absorptionspeaks. Obwohl das hier registrierte Meßsignal schwach und stark verrauscht ist, kann man im Kurvenverlauf erkennen, daß die gemessene Reflektivität direkt nach dem Monoschichttransfer ansteigt und nach ungefähr 10 Minuten im Mittel konstant bleibt. Die Änderung des Oberflächendrucks hat zu diesem Zeitpunkt gerade eingesetzt. Daraus folgt, daß die Oberflächendruckänderung bei kettensteifen Polyelektrolyten im wesentlichen auf Umordnungsprozesse zurückzuführen ist, die dem eigentlichen Adsorptionsprozeß

nachgeschaltet sind. Die Ähnlichkeit im Kurvenverlauf zur Adsorption von PPPS (vgl. Abbildung 7-24) legt die Vermutung nahe, daß das kettensteife Rückgrat bei Poly(p-phenylenen) einen großen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten hat. Der unterschiedliche Verlauf der Meßkurven für die UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie und die Verfolgung der Oberflächendruckänderung bestätigt das Bild der Adsorption aus drei Einzelprozessen, das in Abschnitt 3.2.3 gezeichnet wurde. Darüber hinaus zeigen diese Ergebnisse, daß der Prozeß der Anlagerung und der Reorganisationsschritt mit diesen Methoden gegeneinander aufgelöst werden kann.

Die Induktionsphase bei der Adsorption quartärnisierter Polyvinylpyridine ist im Gegensatz zu den kettensteifen Systemen mit einem Druckabfall verbunden. Die Messung der Änderung der Helligkeit am BREWSTER-Winkel bei der Adsorption von Q₁PVP an eine DMPA-Monoschicht hat Hinweise geliefert, daß auch bei diesem System direkt nach der Übertragung die Anlagerung des Polyelektrolyten erfolgt und dann in eine länger dauernde Relaxation des Polymers übergeht. Aus diesem Grund ist es besonders interessant, den reinen Anlagerungsprozeß mit der UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie zu verfolgen.

In Abbildung 7-26 ist repräsentativ für die Reflektivitätsänderung bei Adsorption verschiedener quartärnisierter Polyvinylpyridine (linear, 4-, 6-, 12-arm) an eine DMPA-Monoschicht der Kurvenverlauf für das System DMPA/Q₃PVP (4-arm) gezeigt.

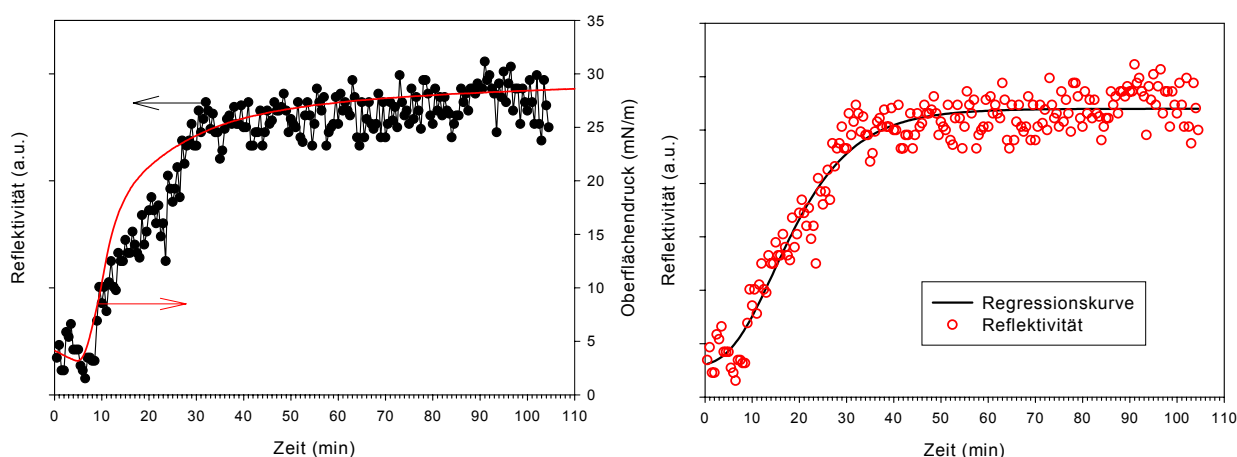


Abbildung 7-26: Vergleich der Verfolgung der Adsorption von Q₃PVP an eine DMPA-Monoschicht über die Änderung des Oberflächendrucks und der Reflektivität bei 300 nm (links); Regressionskurve für die Reflektivitätsänderung zur Verdeutlichung des Verlaufs (rechts)

Die Streuung der Werte ist wie bei der UV/Vis-spektroskopischen Verfolgung der PPPN-Adsorption mit der Notwendigkeit der Aufnahme des Reflektivitätsverlaufs bei 300 nm zu erklären. Das Absorptionsmaximum des verwendeten Polymers liegt bei ca. 270 nm. Um den Verlauf der Reflektivitätsänderung mit der Zeit zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7-26 (rechts) die Meßpunkte mit einer Regressionskurve ($R = 0,97$) hinterlegt. Es ist festzustellen, daß die Reflektivität von Q₃PVP (4-arm) einen sigmoidalen Verlauf zeigt. Zu Beginn der Messung steigt die Reflektivität nur langsam, es kommt zu einer Induktionsphase. Es besteht also eine gewisse Analogie zum Verlauf der Oberflächendruckänderung, allerdings ist die Induktionsphase nicht so ausgeprägt und geht auch nicht mit einem Druckabfall einher. Die Gründe zwischen Änderung der Reflektivität und Oberflächendruckänderung scheinen im vorliegenden Fall nicht voneinander entkoppelt zu sein oder werden von der Meßmethodik nicht getrennt.

Die UVR-Spektroskopie erfaßt beim gewählten senkrechten Einfall des Meßstrahls nur Dipolmomente, die einen senkrechten Anteil zur Ebene des einfallenden Lichts haben. Das maximale Meßsignal wäre bei diesem Aufbau zu erwarten, wenn alle Momente parallel zur Oberfläche angeordnet sind. In aromatischen Systemen liegt das Übergangsdipolmoment für eine Anregung im UV/Vis-Bereich zum größten Teil in der Ringebene^[246]. Poly(p-phenylene) sind daher mit der UV/Vis-Reflektionsspektroskopie besonders gut zu detektieren, da die steifen Stäbchen bei den verwendeten Konzentrationen parallel zur Oberfläche adsorbieren (s. Abbildung 7-27)^[34]. Für ein flexibelkettiges Polymer wie Q₃PVP wird dies nicht der Fall sein. Flexibelkettige Polyelektrolyte liegen in Lösung nicht vollständig gestreckt vor, sondern abhängig von Konzentration und Ionenstärke gekrümmt bzw. geknäult^[22, 23]. Die Übergangsdipolmomente der Wiederholungseinheiten des Q₃PVP sollten daher mehr oder weniger isotrop verteilt sein.

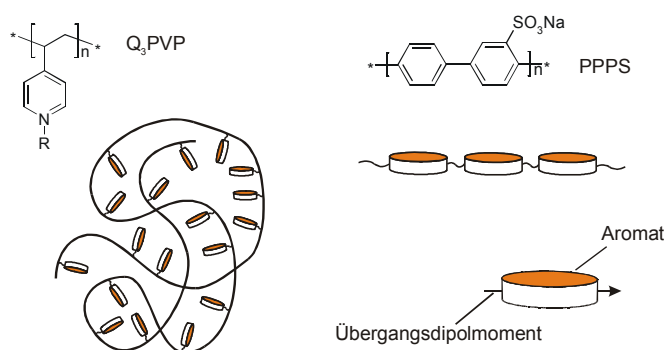


Abbildung 7-27: schematische Darstellung von Lösungskonformation⁹ und Lage der Übergangsdipolmomente von Q₃PVP und PPPS

⁹ Die Darstellung der Konformationen ist bildhaft zu verstehen. Entscheidend ist, daß flexible Polyelektrolyte eine deutlich andere Konformation einnehmen als kettensteife Systeme, und aufgrund der Flexibilität des Polymerrückgrates ihre Konformation auch ändern können.

Wie am Beispiel des „growing disc“-Modells erklärt wurde (s. Abschnitt 7.1.4, S. 91), kann davon ausgegangen werden, daß der Polyelektrolyt zunächst in seiner Lösungskonformation adsorbiert und dann einen Reorganisationsprozeß durchläuft. Eine Umordnung führt zu einer Änderung dieser isotropen Verteilung und damit zum beobachteten Anstieg der Reflektivität¹⁰. Die Dauer des Reorganisationsprozesses erklärt den langsamen Anstieg der Reflektivität zu Beginn der Messung.

7.4 Zusammenfassung der Polyelektrolytadsorption an Monoschichten

Die Untersuchung der Adsorption von Polyelektrolyten an Monoschichten entgegengesetzt geladener Amphiphile als Modelloberflächen hat sich als variabel einsetzbare Methode zur Aufklärung der Adsorptionsprozesse bestätigt. Dabei besteht Variabilität sowohl in Bezug auf die Art der verwendbaren Materialien, als auch auf den Einsatz verschiedener Meßmethoden zur Verfolgung der Adsorption.

Die Untersuchung des Adsorptionsprozesses über die Oberflächendruckänderung ist eine indirekte Methode, da die beobachtete Änderung des Oberflächendrucks aus Umordnungsprozessen in der Monoschicht resultiert. Dies führt z.B. zum Auftreten einer Induktionsphase bei kettensteifen Systemen, die sich, wie von ENGELKING gezeigt, mit einer Kristallisationskinetik beschreiben läßt^[228]. Das Auftreten von Induktionsphasen wurde aber auch bei den in dieser Arbeit untersuchten flexibelkettigen Polymeren Polyacrylsäure und quartärnisiertem Polyvinylpyridin gefunden und zwar sowohl für die linearen als auch für die sternförmigen Polymere. Für die hier untersuchten Polyelektrolyte ist nicht nur der erwartete Druckanstieg verzögert, sondern sogar durch einen begleitenden Druckabfall gekennzeichnet. Der sinkende Druck wurde mit einer Kontraktion der Monoschicht aufgrund der Ladungskompensation zwischen den geladenen Kopfgruppen des Amphiphils und den ionischen Gruppen des Polyelektrolyten erklärt. Die anschließende Relaxation der Polymerkette führt zum beobachteten Druckanstieg und wurde qualitativ mit dem „growing disc“-Modell beschrieben. Dieses Verhalten steht scheinbar im Kontrast zur diffusionskontrollierten Adsorption wie sie für flexible Polymere wie PSS oder CMC beschrieben wurde. Eine genaue Betrachtung zeigt aber, daß die beschriebenen Umordnungsprozeß für PSS und CMC ebenfalls denkbar sind, im untersuchten

¹⁰ Prinzipiell ist auch eine Abnahme der Reflektivität vorstellbar, wenn sich die Chromophore nach ihrer Anlagerung an der Oberfläche derart umordnen, daß die Übergangsdipolmomente bevorzugt in der Ebene des einfallenden Lichtes liegen.

Konzentrationsbereich aber nicht eindeutig detektiert werden. Diese Beobachtung unterstreicht, daß der Adsorptionsprozeß eine komplexe Dynamik besitzen kann.

Zur genaueren Untersuchung dieser Dynamik wurden zwei weitere Methoden getestet. Die Adsorption von Q₁PVP konnte über die Änderung der Bildhelligkeit am Brewster-Winkel verfolgt werden. Über die mit Zunahme und Abnahme der adsorbierten Schichtdicke wechselnde Bildhelligkeit kann mit dieser Methode die Anlagerung und Relaxation von Q₁PVP beobachtet und der damit einhergehenden Oberflächendruckänderung zugeordnet werden. Mittels UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie kann gezielt die Anlagerung von PPPS und PPPN an Monoschichten verfolgt werden. Mit dieser Methode wird keine Induktionsphase detektiert, sondern nur die diffusionskontrollierte Anlagerung an sich. Damit ist im Prinzip eine Abgrenzung gegen den der Anlagerung folgenden Reorganisationsprozeß und eine Bestimmung der adsorbierten Menge möglich. Die UVR-Spektroskopie eignet sich auch zur Verfolgung der Adsorption flexibelkettiger Polymere wie Q₃PVP. Die Untersuchung solcher Systeme wird dabei aber stärker von intrakatenaren Umordnungsprozessen beeinflusst als bei rigiden Polymeren, was die direkte Verfolgung der Polyelektrolytanlagerung erschwert.

7.5 Ausblick zur Polyelektrolytadsorption an Monoschichten

In dieser Arbeit wurde das Methodenspektrum zur Untersuchung der Polyelektrolytadsorption tiefergehend untersucht und um zwei weitere Methoden ergänzt. Die Tatsache, daß es im Rahmen einer Meßmethode von einem untersuchten System zum nächsten immer wieder zu unvorhergesehenen Unterschieden im detektierten Verhalten kommt, obwohl die chemische und strukturelle Ähnlichkeit dies nicht erwarten lassen, zeigt, daß sich Adsorptionsuntersuchungen nicht auf eine Methode beschränken dürfen. Vielmehr hilft die Vielzahl an zu Verfügung stehenden Methoden ein präziseres Bild von den Einflußgrößen auf die ablaufenden Prozesse zu zeichnen, indem unterschiedliche Meßgrößen zur Untersuchung des Systems herangezogen werden. Dies ist nicht zuletzt deshalb wichtig, da nicht alle Polyelektrolyte für eine bestimmte Untersuchungsmethode geeignet sein müssen. Die UVR-Spektroskopie kann z.B. nur auf Polyelektrolyte angewendet werden, die Chromophore enthalten. Eine Möglichkeit Chromophore in einen Polyelektrolyten einzuführen, haben RÜHE und PRUCKER mit der photochemischen Anbindung von Benzophenon an das Polymerrückgrat gezeigt^[247]. Dies bedeutet zwar auch eine Änderung der chemischen Struktur des Polyelektrolyten und damit eine mögliche Eigenschaftsänderung, auf der anderen Seite hat sich in dieser Arbeit gezeigt, daß die UVR-Spektroskopie auch noch gegenüber sehr geringen Signalen empfindlich ist, so daß auch

schon eine sehr geringe Funktionalisierung für eine spektroskopische Untersuchung ausreichend sein kann.

Vorteilhafter sind Methoden, die unabhängig von der chemischen Natur des untersuchten Polymers sind, wie z.B. die Messung der BREWSTER-Winkel-Helligkeit. Dieses Spektrum kann mit ähnlichen optischen Methoden wie der Ellipsometrie ergänzt werden, um die zeitliche Änderung der Schichtdicke zu quantifizieren.

Sternpolymere sind als Modellsubstanzen globulärer Polyelektrolyte nur bedingt geeignet, da sich ein signifikantes globuläres Verhalten erst bei hoher Armdichte zeigt. Darüber hinaus ist bei der Verwendung flexibelkettiger Polymere die globuläre Form in Lösung nicht fixiert, sondern von Parametern wie Salzgehalt der Lösung oder pH-Wert abhängig. Geeignete Modellsubstanzen für Polymere sphärischer Konformation, die sich bei der Adsorption nicht ändert, wären Polyelektrolyte mit fixierter Knäuelstruktur. Dies kann z.B. mit kugelförmig fixierten Polyelektrolyt-Mikrogelen erreicht werden^[248]. Ein anderer Ansatzpunkt können meta-/para-verknüpften Polyphenylene sein. Durch die partielle meta-Verknüpfung der Phenyleneinheiten wird eine Krümmung in der Polymerkette induziert. Die Polymerstruktur wird dadurch einem Knäuel angenähert, ohne die Rigidität zu verlieren.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorption verschiedener Polyelektrolyte an Monoschichten geladener Amphiphile als Modelloberflächen untersucht. Neben verschiedenen linearen Polyelektrolyten wurden auch gezielt in Molmasse und Struktur eingestellte Poly(tert-butylacrylate) und Poly(4-vinylpyridine) mittels kontrolliert/lebend radikalischer Polymerisation nach dem ATRP-Mechanismus hergestellt. Durch die Verwendung multifunktionaler Initiatoren konnten auf diese Weise 4-, 6- und 12-Arm-Sterne hergestellt werden. Über eine polymeranalogen Umsetzung ließen sich die Polymere in die entsprechenden Polyelektrolyte überführen (Polyacrylsäure bzw. quartärnisierte Poly(4-vinylpyridine)).

Voraussetzung für die Untersuchung des Adsorptionsvorganges ist ein Unterschied im Monoschichtverhalten zwischen der reinen Amphiphilmonoschicht und der Komplex-Monoschicht. Durch Spreiten einer Amphiphillösung auf reinem Wasser bzw. auf polyelektrolythaltiger Subphase erhaltene Monoschichten weisen deutliche Unterschiede in ihren Eigenschaften auf. Diese Unterschiede äußern sich u.a. in einem veränderten Phasenverhalten, Kollapsdruck, Platzbedarf pro Amphiphil oder Stabilität der Monoschicht. Das Verhalten der Komplex-Monoschichten der in dieser Arbeit untersuchten Systeme wird dabei im wesentlichen durch den Polyelektrolyten bestimmt. Der Unterschied im strukturellen Einfluß zwischen flexibelkettigen und sternförmigen Polyelektrolyten ist nicht so groß wie zwischen flexibelkettigen und kettensteifen Polymeren.

Der deutliche Unterschied im Monoschichtverhalten zwischen einer Amphiphilmonoschicht auf reinem Wasser und polyelektrolythaltiger Subphase erlaubt es, für alle in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolyte die Adsorption über die Oberflächendruckänderung zu untersuchen. Das beobachtete Adsorptionsverhalten kann je nach Art und Struktur des untersuchten Polyelektrolyten sehr unterschiedlich sein. Der deutlichste Unterschied zeigt sich dabei im Auftreten bzw. der Abwesenheit einer Induktionsphase zu Beginn der Adsorption. Die Form der Adsorptionskurve während der Induktionsphase kann variieren. So ist die Induktionsphase bei Polyacrylsäure und quartärnisierten Polyvinylpyridinen mit einem Druckabfall verbunden. Ein analoges Verhalten findet sich bei den sternförmigen Strukturvarianten dieser Polymere.

Das Auftreten von Induktionsphasen ist mit einem allein durch Diffusion bestimmten Verhalten nicht zu erklären. Vor diesem Hintergrund gewinnt die Dynamik der Einzelprozesse der Adsorption (Massetransport, Anlagerung, Reorganisation) an Bedeutung. So konnte das Verhalten kettensteifer Polyelektrolyte, das von ENGELKING mit einer zweidimensionalen Kristallisationskinetik beschrieben wurde, bestätigt werden. Für flexibelkettige Polymere kann

der beobachtete Kurvenverlauf basierend auf den Reorganisationsmöglichkeiten dieser Polyelektrolyte mit dem „growing disc“-Modell erklärt werden.

Die Oberflächendruckänderung als Meßgröße erlaubt keine direkten Rückschlüsse auf die Anlagerung an die Grenzfläche und die adsorbierte Menge, da Umordnungsprozesse für die Änderung dieser Größe maßgeblich sind. Es wurden deshalb zwei Methoden getestet, die zu einer genaueren Untersuchung der Adsorptionsprozesse beitragen können und die die Methode der Messung der Oberflächendruckänderung ergänzen: die Verfolgung der Helligkeitsänderung am BREWSTER-Winkel und die UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie.

Prinzipiell ist mit beiden Methoden eine Verfolgung der Polyelektrolytadsorption an Amphiphilmonoschichten möglich. Abhängig vom untersuchten Polyelektrolyten kann sich das Adsorptionsverhalten bei Verfolgung der Oberflächendruckänderung und der beiden getesteten optischen Methoden stark ähneln, d.h., die Gründe, die zur Änderung des Oberflächendrucks führen, sind nicht zwangsläufig von den Meßgrößen der BREWSTER-Winkel-Mikroskopie bzw. der UV/Vis-Reflektions-Spektroskopie entkoppelt. So kann die Anlagerung von kettensteifen Polyelektrolyten mittels UVR-Spektroskopie direkt verfolgt werden, nicht aber über eine Messung der Änderung der Bildhelligkeit am BREWSTER-Winkel. Umgekehrt läßt sich die Anlagerung zu Beginn der Adsorption und die nachfolgende Relaxation quartärnisierter Polyvinylpyridine über die Helligkeitsänderung verfolgen, während die Untersuchung mittels Reflektionsspektroskopie aufgrund des Umordnungsprozesses in der Polymerkette erschwert ist. Dies unterstreicht die Notwendigkeit den Adsorptionsprozeß mit mehreren Methoden, die unterschiedliche Meßgrößen detektieren, zu untersuchen, um einen besseren Überblick über die Dynamik der Adsorption zu erhalten.

Es zeichnet sich eine Gruppe verschiedener Parameter (u.a. Konzentration, Polyelektrolytstruktur, Molmasse, Ladungsdichte, Temperatur, pH-Wert) auf die Polyelektrolytadsorption ab. Dabei stehen viele der auf die Teilschritte der Adsorption einflußnehmende Prozesse miteinander im Gleichgewicht, so daß eine Änderung an einer Stelle im Parametersatz auch an anderer Stelle Auswirkungen zeigen kann. Eine systemübergreifende Erklärung wird zusätzlich dadurch erschwert, daß die Adsorption nicht zwangsläufig in einem Gleichgewicht endet, sondern auch in einem metastabilen Zustand stehenbleiben kann. Die lange Dauer bis zum Erreichen eines möglichen Gleichgewichtszustandes unterstreicht dabei, daß das Verständnis der Dynamik der Adsorption, und damit der Dynamik der Einzelschritte der Adsorption, eine große Bedeutung hat.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen den Polymereigenschaften und der Adsorption ist sehr unwahrscheinlich. Vielmehr muß jedes System einzeln betrachtet und auf die bestimmende

Einflußgröße untersucht werden. Allenfalls eine Gruppierung strukturell ähnlicher Polymere scheint möglich, wie es am Verhalten kettensteifer Polyelektrolyte zu beobachten ist.

9 Experimenteller Teil

9.1 Verwendete Chemikalien

9.1.1 Lösungsmittel

Aceton	Riedel de Haën	techn.
Chloroform für die HPLC	Fluka	>99,8%
Dichlormethan	Riedel de Haën	techn.
Diethylether	Hüls AG	techn.
Dimethylformamid		techn.
Dioxan	Riedel de Haën	99%
Essigsäureethylester		techn.
Ethanol	BASF	techn.
Hexan		techn.
Isopropanol		techn.
Methanol für die HPLC	Fluka	>99,8%
Methanol	BASF	techn.
Nitromethan	Fluka	95%
Pentan	Exxon	techn.
Petrolether	Riedel de Haën	techn.
Pyridin		95%
Tetrahydrofuran	BASF	techn.
Toluol		techn.

Alle Lösungsmittel wurden, sofern sie nicht in der jeweils erforderlichen Reinheit vorlagen, nach gängigen Verfahren gereinigt^[249].

9.1.2 Chemikalien zur Synthese

1-Bromoctan	Fluka	98%
2-Brom-2-methylpropionylbromid	Aldrich	98%
2-Bromisobuttersäureethylester	Fluka	97%
4-Methylpyridin	Merck	97%

4-Vinylpyridin	Acros	95%
Alox N Super I	ICN	
Ameisensäure	Fluka	99,9%
Ammoniaklösung, 25%	Riedel de Haën	
Benzylbromid	Fluka	98%
Bis(hydroxymethyl)propionsäure	Aldrich	96%
Butyllithium (1,6 M in Hexan)	Fluka	
Calciumchlorid	Fluka	97%
Chlorpropionylchlorid	Aldrich	98%
Dicyclohexylcarbodiimid	Fluka	99,9%
Diisopropylamin	Fluka	98%
Dimethylaminopyridin	Fluka	>98%
Dimyristoylphosphatidsäure	Fluka	>99%
Diocadecyldimethylammoniumbromid	Fluka	>99%
Formaldehydlösung, 37%	Fluka	
Kaliumhydroxid	Riedel de Haën	
Kupfer(I)bromid	Aldrich	98%
Kupfer(I)chlorid	Aldrich	98%
Magnesiumsulfat	Merck	99%
Methyliodid	Fluka	>98%
Natriumchlorid	Kali und Salz	techn.
Natriumhydroxid	Fluka	techn.
Natronlauge, 1M für die HPCE	Fluka	>99%
Ni/Al-Legierung (Raney-Ni)	Merck	
Poly(diallyldimethylammoniumchlorid)	Aldrich	
Polyvinylpyridin ($M_n \sim 60.000$)	Aldrich	
Propylbromid	Fluka	>98%
p-Toluolsulfonsäure (Monohydrat)	Riedel de Haën	95%
Salzsäure	Fluka	37%
Schwefelsäure	Fluka	98%
tert.-Butylacrylat	Fluka	99%
Triethylamin	Fluka	>95%
Trifluoressigsäure	Solvay	>98%
Tris-(2-aminoethyl)amin	Acros	96%

Tris(phenylhydroxy)ethan	Aldrich	99%
Wasserstoffperoxid	Fluka	35%

Die Monomere (**tert.-Butylacrylat**, **4-Vinylpyridin**) werden über Calciumchlorid getrocknet, über eine Füllkörperkolonne in ein Schlenkrohr destilliert und bei 0°C unter Stickstoff aufbewahrt. **Diisopropylamin** und **Triethylamin** werden über Calciumhydrid getrocknet, destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. **Kupfer(I)bromid bzw. -chlorid** werden in Eisessig gerührt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. **4-Methylpyridin** wird über KOH getrocknet, destilliert, entgast und unter Stickstoff aufbewahrt. **Benzylbromid** wird vor Gebrauch fraktioniert destilliert. **Polyvinylpyridin** wird aus 5%iger Pyridinlösung in Toluol umgefällt. Sämtliche anderen Chemikalien wurden in der vorliegenden Qualität eingesetzt.

9.2 Synthesen

9.2.1 Synthese der Liganden

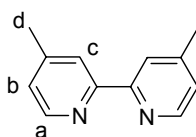
9.2.1.1 Darstellung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin

1. Herstellung des Raney-Nickels^[208, 209]:

62 g einer Ni/Al-Legierung (Ni-Gehalt 50%) werden unter Eiskühlung in 300 ml 6 n NaOH eingerührt. Nach vollständiger Zugabe wird noch 1 h bei 80°C gerührt. Die Suspension wird mit 250 ml destilliertem Wasser versetzt, und die überstehende wäßrige Phase abdekantiert. Anschließend wird das feuchte Nickelpulver mit destilliertem Wasser (20 x 250 ml) neutral gewaschen. Der Katalysator wird in einen mit Hahn, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben überführt und bei 100°C/20mbar 6 h getrocknet.

2. Darstellung von 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin^[208, 250]:

Das getrocknete Raney-Nickel wird mit 70 ml (0,71 mol) entgastem 4-Methylpyridin überschichtet und das Reaktionsgefäß mit Stickstoff gespült. Es wird 84 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Anschließend wird der Katalysator abfiltriert und zweimal mit 100 ml heißem Chloroform gewaschen. Die organische Phase wird eingeeengt und der Niederschlag aus Ethanol umkristallisiert. Es wird ein weißes, feinkristallines Produkt erhalten.



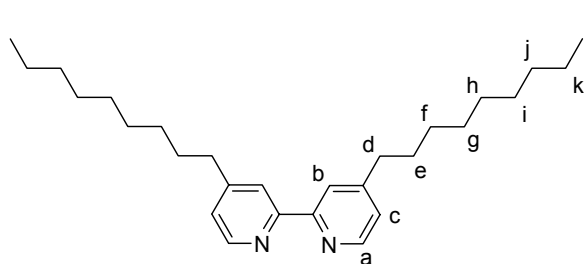
Ausbeute: 23%

Schmelzpunkt: 169-170°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	8,6 (M, 2H, H-a); 8,3 (M, 2H, H-c); 7,1 (M, 2H, H-b); 2,5 (S, 6H, H-d)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3055 (m), 2920 (m), 1591 (s), 1457 (s), 825 (s)
MS:	184 (M^+), 169, 142, 119, 92, 79

9.2.1.2 Darstellung von 4,4'-Dinonyl-2,2'-bipyridin^[208]

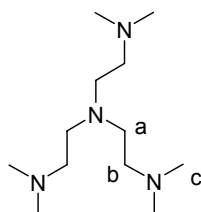
In einem ausgeheizten und mit Stickstoff belüfteten Dreihalskolben werden 9,1 ml (65 mmol) Diisopropylamin und 20 ml THF vorgelegt. Unter Rühren und Eiskühlung werden 40 ml Butyllithium (1,6 M in Hexan) zugetropft und anschließend 45 min bei 0°C gerührt. Über eine Kanüle werden 4,5 g (24,5 mmol) 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin in 120 ml THF langsam zugegeben und die orangefarbene Suspension für 3 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 10,6 ml (49 mmol) 1-Bromooctan versetzt und für 12 Stunden gerührt wobei die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt wird. Mit 8 ml Methanol wird die Reaktion gequenchet und die gelbe Lösung auf 250 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wird mehrmals mit Diethylether extrahiert, die organischen Phasen werden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Es wird ein gelbes Öl erhalten, aus dem man durch Zugabe von Pentan eine erste Fraktion feiner weißer Nadeln erhält. Aus der Mutterlauge erhält man durch Zugabe von Ethanol eine weitere Fraktion des weißen, kristallinen Produkts. Zur weiteren Aufreinigung wird das Produkt aus Ethanol umkristallisiert.



Ausbeute:	41%
Schmelzpunkt:	59-60°C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	8,6 (M, 2H, H-a); 8,3 (M, 2H, H-b); 7,1 (M, 2H, H-c); 2,7 (T, 4H, H-d); 1,3-1,7 (M, 28H, H-e – H-k); 0,9 (T, 6H, H-l)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	2951 (s), 2918 (s), 1596 (s), 1548 (m), 829 (w)
MS:	408 (M^+), 393, 365, 323, 296, 253, 223, 197, 184, 95, 69

9.2.1.3 Darstellung von Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin (*Me₆TREN*)

20 ml Formaldehydlösung (37%), 30 ml konzentrierte Ameisensäure und 10 ml Wasser werden unter Rühren auf 0°C gekühlt. 5ml Tris-(2-aminoethyl)amin in 10 ml Wasser werden langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei 95°C gerührt. Die überschüssigen Edukte werden am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird mit Natronlauge auf pH 10 gebracht und mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und zu einem gelben Öl eingengt. Das Produkt erhält man nach Destillation (100°C; 10 mbar) als klare Flüssigkeit.



Ausbeute: 90%

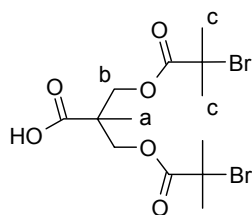
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 2,58 (T, 6H, H-a); 2,36 (T, 6H, H-b); 2,2 (S, 18H, H-c)

IR (Film) [cm⁻¹]: 3357 (s), 2817 (m)

9.2.2 Synthese der Initiatoren

9.2.2.1 Darstellung von Bis-(2-brom-2-methylpropionylmethyl)propionsäure^[204]

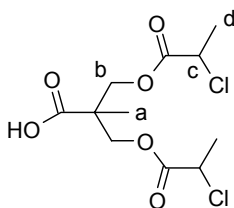
5 ml (40,45 mmol) 2-Brom-2-methylpropionylbromid werden zu einer Lösung von 2,34 g (17,5 mmol; 34 mmol bzgl. OH) Bis-(hydroxymethyl)propionsäure (bis-MPA) und 6 ml (41 mmol) Triethylamin in 50 ml trockenem DCM bei 0°C unter Argonatmosphäre gegeben. Nachdem 1 Stunde bei 0°C gerührt wurde, wird noch 2 Stunden bei RT gerührt, um die Reaktion zu vollenden. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen; das entstandene Triethylaminhydrochlorid wird abfiltriert. Die Lösung wird mit 2N Salzsäure ausgeschüttelt, die Etherphase über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel verdampft. Man erhält eine viskose Flüssigkeit. Um das Nebenprodukt 2-Brom-2-methylpropionsäure komplett zu entfernen (Singulett bei 1,89 ppm im H-NMR) wird das Rohprodukt mehrmals mit heißem Wasser gerührt und wieder in Diethylether aufgelöst. Die Etherphase(n) wird getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird aus Hexan zu einem weißen Feststoff umkristallisiert.



Ausbeute:	53%
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	4,4 (M, 4H, H-b); 1,93 (S, 12H, H-c); 1,38 (S, 3H, H-a)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3451 (m), 2978 (s), 1733 (s), 1694 (s), 1164 (s)
MS:	432 (M^+), 272, 224, 176, 152, 64

9.2.2.2 Darstellung von Bis-(2-chlor-propionylmethyl)propionsäure

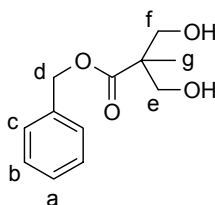
10 g (149,11 mmol bzgl. der OH-Gruppen) Bis-(hydroxymethyl)propionsäure werden in einem Dreihalskolben in 250 ml trockenem DCM und 26 ml trockenem Triethylamin vorgelegt. Unter Schutzgas und Eiskühlung werden 16 ml (161,42 mmol) Chlorpropionylchlorid zugetropft. Dabei fällt das entstehende Hydrochlorid als weißer Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei 0°C und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, um die Reaktion zu vollenden. Das Lösungsmittel wird entfernt, der Rückstand in Diethylether aufgenommen und dreimal mit 2N Salzsäure extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase wird die Lösung zu einer viskosen Flüssigkeit eingedampft. Die Flüssigkeit wird zur Aufreinigung mehrmals mit heißem Wasser gerührt und anschließend mit Diethylether extrahiert. Das weiße Produkt wird schließlich durch Kristallisation aus Pentan erhalten.



Ausbeute:	57%
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]:	4,3-4,4 (M, 6H, H-b, H-c); 1,7 (D, 6H, H-d); 1,35 (S, 3H, H-a)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3372 (m), 2978 (s), 1738 (s), 1688 (s), 1158 (s)
MS:	314 (M^+), 244, 189, 134, 72, 56

9.2.2.3 Darstellung von Benzyl-2,2-bis(methylol)propionat^[206]

9 g Bis-(hydroxymethyl)propionsäure und 4,3 g Kaliumhydroxid werden in 50 ml DMF gelöst und eine Stunde bei 100°C gerührt. 9,6 ml Benzylbromid werden zugegeben, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird weitere 15 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 200 ml Diethylether aufgenommen und drei mal mit 40 ml Wasser extrahiert. Die organische Phase wird mit Na₂SO₄ getrocknet und zu einem gelben Öl eingengt. Aufreinigung über Säulenchromatographie (Petrolether/Essigester 1:1) liefert das weiße Produkt.



Ausbeute: 50%

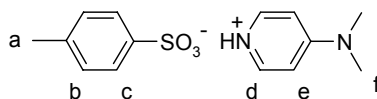
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 7,3 (M, 5H, H-a – H-c); 5,2 (S, 2H, H-d); 3,9 (D, 2H, H-f); 3,7 (D, 2H, H-e); 1,1 (S, 3H, H-g)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3511 (s), 3363 (s), 2942 (m), 1717 (s), 1225 (s), 1041 (s), 751 (s)

MS: 224 (M⁺), 194, 176, 158, 131, 107, 91, 72

9.2.2.4 Darstellung von 4-(Dimethylamino)-pyridinium-4-toluolsulfonat (DPTS)^[205]

31,14 g (163,7 mmol) p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 500 ml Toluol in der Hitze gelöst und am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Eine äquimolare, warme Lösung von Dimethylaminopyridin in Toluol wird unter starken Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Das ausgefallene Produkt wird abgefiltert, getrocknet und in trockenem DCM umkristallisiert.



Ausbeute: 96%

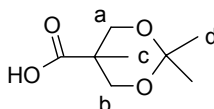
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 8,2 (M, 2H, H-d); 7,8 (M, 2H, H-e); 7,2 (M, 2H, H-c); 6,8 (M, 2H, H-b); 3,2 (S, 6H, H-f); 2,3 (S, 3H, H-a)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3045 (m), 2879 (s), 2634 (m), 1603 (m), 1541 (m), 814 (s)

MS: 172 (M⁺), 121, 91, 78, 65

9.2.2.5 Darstellung von 2,2-Bis((2,2-propyl)dioxymethyl)propionsäure^[202]

20 g (149,1 mmol) Bis-(hydroxymethyl)propionsäure, 27,73 ml (223,65 mmol) Dimethoxypropan und 0,6 g p-Toluolsulfonsäure werden in 100 ml Aceton gelöst und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird mit einigen Tropfen einer ethanolischen Ammoniaklösung (1:1) abgebrochen und mit 600 ml Dichlormethan verdünnt. Die Lösung wird mit 50 ml Wasser extrahiert, die organische Phase getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält das Produkt als weißen Feststoff.



Ausbeute: 76%

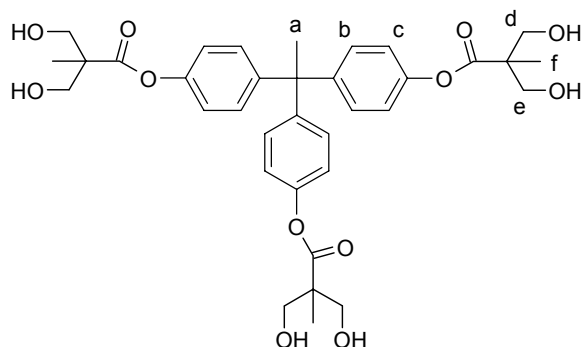
¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: 4,2 (D, 2H, H-a); 3,7 (D, 2H, H-b); 1,4 (D, 6H, H-d);
1,2 (S, 3H, H-c)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3200 (s), 2853 (m), 1127 (s)

MS: 174 (M⁺), 159, 144, 116, 99, 86, 71

9.2.2.6 Darstellung von Tris-(bis-(hydroxymethyl)propionyl)phenyl)ethan^[202]

2,5 g (8,16 mmol) Tris-(phenylhydroxy)ethan, 4,54 g (26,11 mmol) 2,2-Bis((2,2-propyl)dioxymethyl)-propionsäure und 1,4 g 4-(Dimethylamino)-pyridinium-4-toluolsulfonat werden in 25 ml DCM suspendiert. Nach Zugabe von 6,73 g Dicyclohexylcarbodiimid wird die Reaktionsmischung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Harnstoffnebenprodukt wird abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Das Zwischenprodukt wird mittels Säulenchromatographie (Silica; Petrolether/Essigester 1:1) gereinigt. Das Endprodukt wird nach Verseifen in einer äquimolaren Mischung aus THF und 2N Salzsäure erhalten.



Ausbeute: 77%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,0 (M, 12H, H-b – H-c); 3,65 (D, 6H, H-e); 3,5 (D, 6H, H-d);
 2,1 (S, 9H, H-f); 1,2 (S, 3H, H-a)
 IR (KBr) [cm^{-1}]: 3347 (s), 2877 (m), 1740 (s), 1597 (m), 1241 (s), 837 (s)
 FAB : 655, 648 (M^+), 566, 552, 539, 523, 460, 431, 422

9.2.2.7 Darstellung der multifunktionalen Initiatoren^[204]

Die multifunktionalen Initiatoren, die in dieser Arbeit synthetisiert wurden, besitzen komplexe, z. T. sogar dendritische Strukturen, die nur schwer durch eine offizielle Nomenklatur zu benennen sind. Um eine bessere Übersicht über die Art der verschiedenen Initiatoren zu geben werden sie im folgenden nur als 4-arm, 6-arm bzw. 12-arm-Initiatoren bezeichnet.

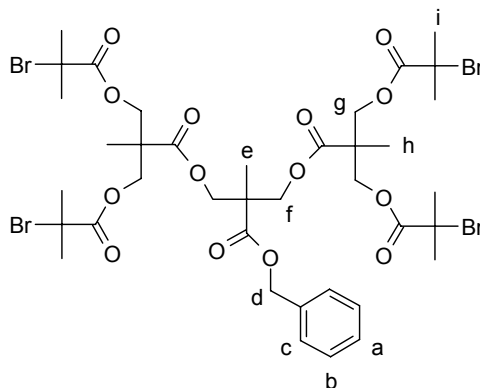
Die Darstellung der unterschiedlichen Initiatoren (brom- bzw. chlorfunktionalisiert) erfolgt durch Umsetzung des entsprechenden Kerns mit einer äquimolaren Menge (bezogen auf die OH-Gruppen des Kerns) der Brom- bzw. Chlor-AB2-Einheit, suspendiert in DCM^{11} . Nach Zugabe von DPTS und DCC wird die Reaktionsmischung 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Harnstoffnebenprodukt wird abgetrennt und das Lösungsmittel verdampft. Das weiße Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Silica; Petrolether/Essigester 1:1) gereinigt. Die Art und Menge der verwendeten Substanzen können Tabelle 8-1 entnommen werden.

Tabelle 9-1: Übersicht über Art und Menge der Edukte für die Synthese der multifunktionellen Initiatoren

Initiator	Kern/[g]	AB2-Einheit/[g]	DPTS [g]	DCC [g]
Brom-4arm	1	4,24	0,34	2,78
Brom-6arm	1	4,7	0,29	3,06
Brom-12arm	1	4,36	0,16	2,86
Chlor-4arm	1	3,08	0,39	2,76
Chlor-6arm	1	3,41	0,29	3,06
Chlor-12arm	1	3,16	0,13	2,84

¹¹ Ich danke Herrn Volker Börger für die Unterstützung und Zusammenarbeit bei der Synthese der Initiatoren.

Brom-4-arm

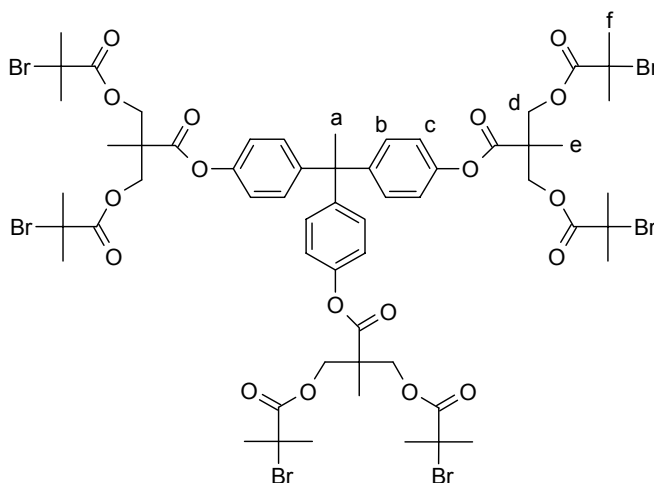


Ausbeute: 74%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,3 (S, 5H, H-a – H-c); 5,1 (S, 2H, H-d); 4,3 (M, 12H, H-f, H-g); 1,9 (S, 32H, H-i); 1,3 (S, 3H, H-e); 1,2 (S, 6H, H-h)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2978 (s), 1733 (s), 1694 (s), 1164 (s), 1041 (s), 751 (s)

Brom-6-arm

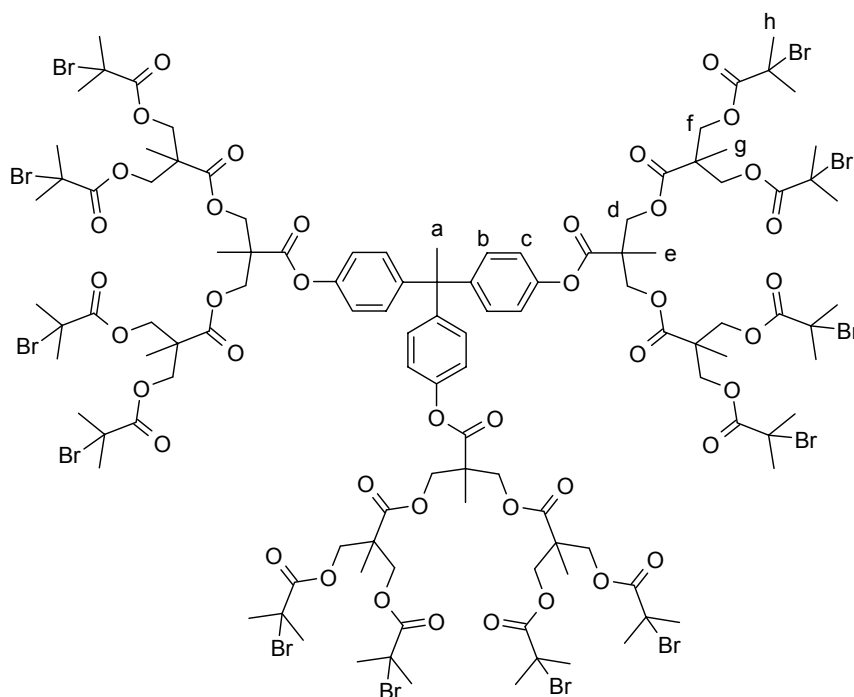


Ausbeute: 91 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,1 (M, 12H, H-b – H-c); 4,5 (M, 12H, H-d); 2,2 (S, 3H, H-a); 1,9 (S, 36H, H-f); 1,4 (S, 9H, H-e)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2877 (m), 1740 (s), 1597 (m), 1241 (s), 837 (s)

Brom-12-arm

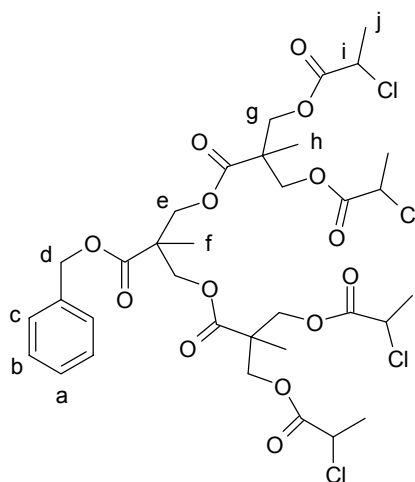


Ausbeute: 51%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,0 (M, 12H, H-b, H-c); 4,4 (M, 36H, H-d, H-f), 2,1 (S, 3H, H-a); 1,9 (S, 72H, H-h); 1,4 (S, 9H, H-e); 1,3 (S, 18H, H-g)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2864 (m), 1734 (s), 1596 (m), 1238 (s), 843 (s)

Chlor-4-arm

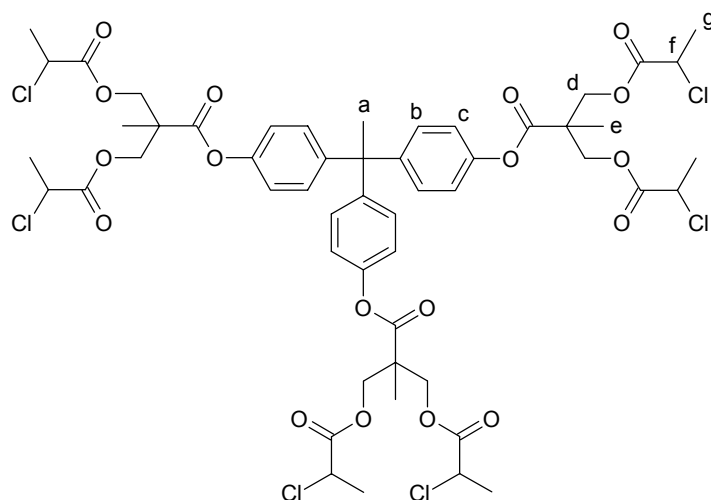


Ausbeute: 78%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,36 (S, 5H, H-a – H-c); 5,1 (S, 2H, H-d); 4,4 (M, 12H, H-e, H-g); 4,1 (M, 4H, H-i); 1,7 (D, 12H, H-j); 1,2 (S, 9H, H-f, H-h)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3057 (m), 2955 (s), 1726 (s), 1602 (m), 1466 (m), 1225 (s), 751 (s)

Chlor-6-arm

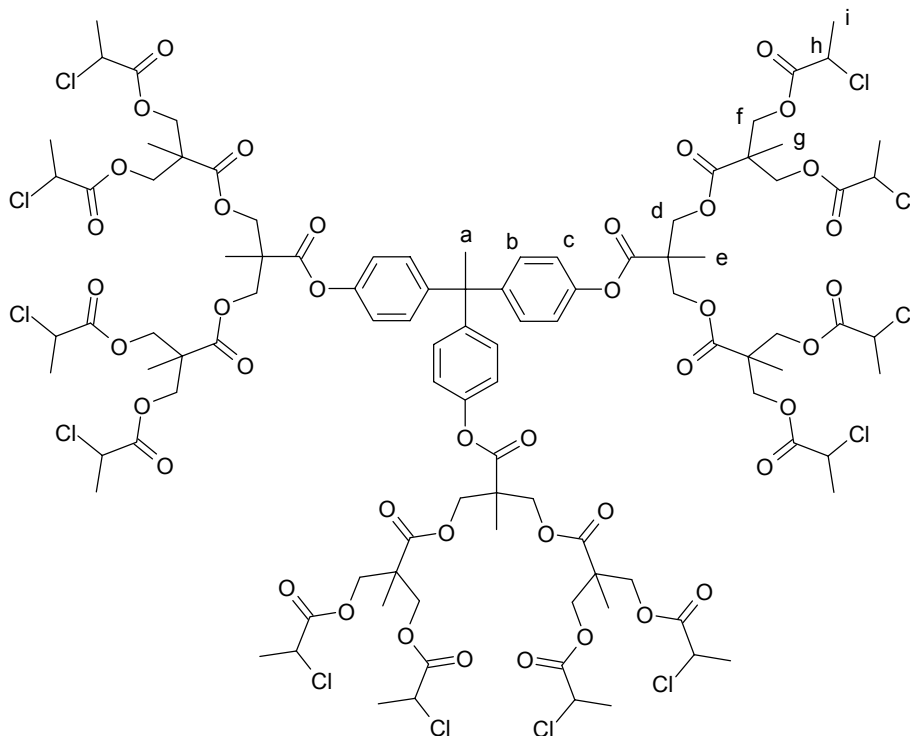


Ausbeute: 75 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,0 (M, 12H, H-b, H-c); 4,4 (M, 18H, H-d, H-f); 1,7 (D, 18H, H-g); 1,4 (M, 12H, H-e, H-a)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3023(m), 2934 (m), 1717 (s), 1596 (w), 1466 (m), 1217 (s), 748 (s)

Chlor-12-arm



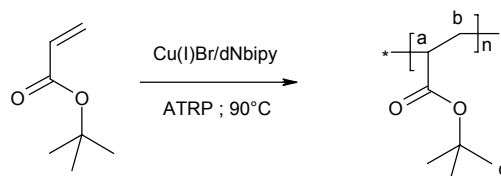
Ausbeute: 67%

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 7,1 (M, 12H, H-b, H-c); 4,4 (M, 48H, H-d, H-f, H-h); 1,6-1,7 (M, 63H, H-e, H-g, H-i); 1,16 (S, 3H, H-a)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3033 (m), 2879 (s), 1722 (s), 1458 (m), 1217 (s), 761 (s), 577 (s)

9.2.3 Polymerisationen

9.2.3.1 Polymerisation von *tert*-Butylacrylat



Die entsprechenden Mengen Initiator, Katalysator (Cu(I)Br) und Ligand (dNbipy) werden im Verhältnis 1:1:2 in ein 10 ml Schlenkrohr eingewogen, anschließend wird das Monomer *tert*-Butylacrylat zugesetzt. Bei Verwendung der sternförmigen Initiatoren werden geringe Mengen THF zugegeben, um den Initiator vollständig in Lösung zu bringen. Die Reaktionslösung wird 15 min entgast und das Reaktionsgefäß unter Schutzgas verschlossen. Es wird bei 90°C polymerisiert^[187, 251]. Das Polymerisat wird in THF gelöst und die anorganischen Salze über eine Säulenfiltration mit neutralem Aluminiumoxid abgetrennt. Verdampfen des Lösungsmittels liefert das weiße Produkt, das im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Alle Ansätze beziehen sich auf 2 ml (13,78 mmol) Monomer. Es gilt die allgemeine Formel $P_n = [\Delta M]/[I]$. Danach wurden Polymere vergleichbarer Molmasse hergestellt.

Tabelle 9-2: Darstellung und Charakterisierung der Poly(*tert*-butylacrylate)

Initiator	Reaktionszeit [h]	Umsatz	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	Uneinheitlichkeit
linear	29	91 %	65.400	82.900	0,21
4arm	21	87 %	98.600	114.200	0,14
6arm	21	85 %	98.100	110.800	0,11
12arm	22	57 %	51.000	54.400	0,06

Poly(*tert*-butylacrylat), linear:

Glastempertatur: 43°C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) [ppm]: 2,2 (M, 1H, H-a); 1,6 – 1,8 (M, 2H, H-b); 1,4 (S, 9H, H-c)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2980 (s), 2936 (s), 1712 (s), 1153 (s)

Poly(tert-butylacrylat), 4-arm:

Glastempertatur: 38°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,3 (M, 5H); 4,3 (M, 12H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2980 (s), 2936 (s), 1712 (s), 1153 (s)

Poly(tert-butylacrylat), 6-arm:

Glastempertatur: 43°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,2 (M, 12H); 4,4 (M, 12H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2980 (s), 2936 (s), 1712 (s), 1153 (s)

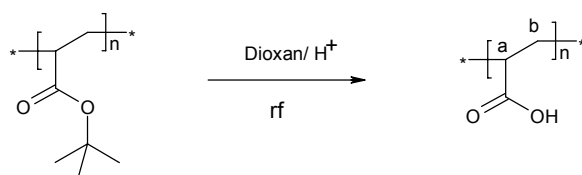
Poly(tert-butylacrylat), 12-arm:

Glastempertatur: 41°C

¹H-NMR (CDCl₃) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,1 (M, 12H); 4,4 (M, 48H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 2980 (s), 2936 (s), 1712 (s), 1153 (s)

9.2.3.2 Verseifung von Poly-tert-butylacrylat



Poly(tert-Butylacrylat) wird in Dioxan gelöst und nach Zugabe von 1 ml konzentrierter Salzsäure über Nacht unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das Produkt wird in Petrolether ausgefällt und das feine, weiße Pulver im Vakuum getrocknet.

Polyacrylsäure, linear:

Glastempertatur: 121°C

¹H-NMR (CD₃OD) [ppm]: 2,4 (S, 1H, H-a); 1,3-2,0 (M, 2H, H-b)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3427 (m), 2979 (m), 1712 (s)

Polyacrylsäure, 4-arm:

Glastempertatur: 114°C

¹H-NMR (CD₃OD) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,3 (M, 5H); 4,3 (M, 12H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: vgl. Linear

Polyacrylsäure, 6-arm:

Glastempertatur: 120°C

¹H-NMR (CD₃OD) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,2 (M, 12H); 4,4 (M, 12H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: vgl. linear

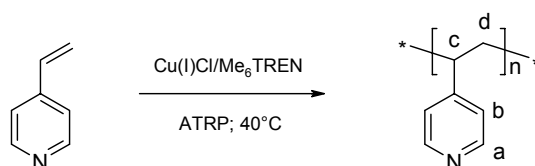
Polyacrylsäure, 12-arm:

Glastempertatur: 114°C

¹H-NMR (CD₃OD) [ppm]: zusätzliche Initiator-Banden: 7,1 (M, 12H); 4,4 (M, 48H)

IR (KBr) [cm⁻¹]: vgl. linear

9.2.3.3 Polymerisation von 4-Vinylpyridin



Initiator, Katalysator (Cu(I)Cl) und Ligand (Me₆TREN) werden im Verhältnis 1:1:2 in ein 10 ml Schlenkrohr eingewogen und mit gleichen Volumina 4-Vinylpyridin und Isopropanol versetzt. Die Reaktionsmischung wird 15 Minuten entgast und das Reaktionsgefäß unter Schutzgas verschlossen. Es wird bei 40°C 24 Stunden polymerisiert^[207]. Das Polymerisat wird in Isopropanol gelöst, die anorganischen Salze werden über eine Säulenfiltration mit neutralem Aluminiumoxid abgetrennt. Das Produkt wird in Toluol/Diethylether 4:1 ausgefällt und getrocknet.

Alle Ansätze beziehen sich auf 3 ml Monomer. Es gilt die allgemeine Formel $P_n = [\Delta M]/[I]$.

Tabelle 9-3: Darstellung und Charakterisierung der Polyvinylpyridine

Initiator	Reaktionszeit [h]	Umsatz	Mn [g/mol]	Mw [g/mol]	Uneinheitlichkeit
linear	-	-	57.900	92.200	0,37
4arm	24	83 %	54.700	81.600	0,32
6arm	18	79 %	44.000	64.200	0,31
12arm	30	89 %	51.300	64.900	0,21

Polyvinylpyridin, linear:

Glastempertatur: 148°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: 8,2 (M, 2H, H-a); 6,6 (M, 2H, H-b); 2,1 (S, 1H, H-c);
1,6 (D, 2H, H-d)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3396 (s), 2924 (s), 1937 (m), 1596 (s), 1414 (s) 818 (s)

Polyvinylpyridin, 4-arm:

Glastempertatur: 151°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear

IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

Polyvinylpyridin, 6-arm:

Glastempertatur: 152°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear

IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

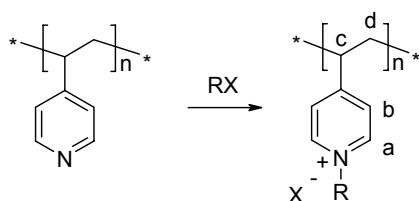
Polyvinylpyridin, 12-arm:

Glastempertatur: 160°C

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear

IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

9.2.3.4 Quartärnisierung von Poly(4-vinylpyridin)



Das jeweilige Poly(4-vinylpyridin) wird in wenig Nitromethan gelöst und auf 70°C erhitzt. Methyljodid bzw. Propylbromid wird als Alkylierungsreagenz zugesetzt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt^[147]. Das Lösungsmittel wird entfernt und der Rückstand in wenig Ethanol aufgenommen. Das quartärnisierte Produkt wird in Dioxan/Diethylether 1:1 ausgefällt und zur weiteren Aufreinigung aus Ethanol in der zehnfachen Menge Dioxan umgefällt. Der

vollständige Umsatz der Quartärnisierung kann durch das Verschwinden der Banden bei 1596 cm^{-1} , 1414 cm^{-1} und 814 cm^{-1} IR-spektroskopisch verfolgt werden.

quartärnisiertes Polyvinylpyridin, linear:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: 8,8 (M, 2H, H-a); 7,9 (M, 2H, H-b); 2,1 (M, 3H, H-c, H-d)
R = $-\text{CH}_3$: 4,3 (S, 3H)
R = $-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$: 4,5 (S, 2H); 2,0 (M, 2H); 1,1 (S, 3H)
IR (KBr) [cm^{-1}]: 3423 (s), 2965 (m), 1639 (s), 1467 (m), 1172 (m), 853 (w)

quartärnisiertes Polyvinylpyridin, 4-arm:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear
IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

quartärnisiertes Polyvinylpyridin, 6-arm:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear
IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

quartärnisiertes Polyvinylpyridin, 12-arm:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) [ppm]: vgl. linear
IR (KBr) [cm^{-1}]: vgl. linear

9.3 Verwendete Geräte

Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden mit einer Apparatur der Firma BÜCHI Typ 510 bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer Equinox IFS 55 der Firma BRUKER aufgenommen. Luft diente bei allen Messungen als Referenz. Die Spektren wurden alle als KBr-Preßlinge (KBr für IR-Spektroskopie (Fluka)) in einer Konzentration von 1 mg/100 mg

aufgenommen. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit dem Programm „Opus 2.2“ der Firma BRUKER.

¹H-NMR-Spektroskopie

Die ¹H-NMR-Spektren wurden am Institut für organische Chemie der Universität Hannover an einem 200 bzw. 400 MHz-Fouriertransformspektrometer der Firma BRUKER Typ AVS 200 bzw. AM 400 aufgenommen. Die Probenkonzentration betrug ca. 15-25 mg/ml. Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Das verwendete Lösemittel ist jeweils angegeben.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme von UV/Vis-Spektren in Lösung erfolgte mit einem Spektrometer Lambda 5 der Firma PERKIN ELMER. Zur Messung wurde eine verschließbare Quarzküvette mit einer Schichtdicke von 1 cm verwendet. Als Referenz diente eine Küvette mit reinem Lösemittel. Die Konzentration lag bei ca. $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l.

Für die Aufnahme der UV/Vis-Spektren der Monoschichten wurde ein Spektrometer TIDAS (Transputer Integriertes Dioden Array Spektrometer) der Firma J&M verwendet. Als Lichtquelle diente eine Kombination aus einer Deuterium- und Wolframlampe der Firma J&M. Zum Reflektieren des Meßstrahls wurde ein V-Planspiegel (20 x 30 mm; RAL-UV; Planarität 1/10) der Firma SPINDLER und HOYER eingesetzt. Der Meßbereich dieses Spektrometers liegt zwischen 200 und 600 nm bzw. zwischen 300 und 600 nm für die Reflektivität von Monoschichten an der Luft/Wasser-Grenzfläche. Als Referenz diente die reine Subphase.

BREWSTER-Winkel-Mikroskopie

Die BREWSTER-Winkel-Mikroskopie wurde mit einem MiniBAM der Firma NFT durchgeführt. Als Lichtquelle besitzt das Gerät eine 30 mW Laser Diode (688 nm). Der Laserstrahl wird mit einem zwischen 52°-54° einstellbaren Winkel (BREWSTER-Winkel für eine Wasser-Subphase ca. 53°) eingestrahlt und mit einer CCD-Kamera detektiert. Die Auflösungsbreite des MiniBAM beträgt 20 µm. Für die Untersuchung der in-situ-Komplexmonoschichten wurde eine automatische Kontrastregelung (AGC-Modus) verwendet. Für die Adsorptionsexperimente wurde der Kontrast manuell eingestellt. Die erhaltenen Bilder wurden mit einem Videorekorder (PPPS-Messungen) bzw. mit einer Videokarte (Q1PVP-Messungen) aufgezeichnet, verarbeitet und gespeichert.

Langmuir-Trog

Die Adsorptionsmessungen und Untersuchungen zum Monoschichtverhalten wurden auf einem speziell gefertigtem LANGMUIR-Trog mit zwei Kompartimenten der Firma NIMA Modell 611MC durchgeführt^[10]. Als Subphase diente hochgereinigtes Wasser ($> 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) aus einem NanoPureIII Filtersystem der Firma BARNSTEADT. Die Subphasentemperatur wurde über einen Kältethermostaten der Firma Lauda Typ RE 204 geregelt (Temperaturkonstanz $\pm 0,5^\circ\text{C}$). Die Steuerung des Trogs und die Aufnahme der Meßdaten erfolgt über einen Rechner mit dem Programm TroughV5.1.4 (Windows) der Firma NIMA.

Für die Aufnahme der Schub-Flächen-Isothermen, der BAM-Untersuchungen und UV/Vis-Spektroskopie wurde DODA in Chloroform bzw. DMPA in Chloroform/Methanol 3:1 gelöst und auf der Subphase gespreitet. Die Konzentration der Amphiphillösungen beträgt ca. 0,5 mg/ml. Nach 15 Minuten werden die Monoschichten mit einer Barrieren-Geschwindigkeit von $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ komprimiert.

Für die Adsorptionsisothermen wird die Amphiphillösung auf einem der beiden Kompartimente gespreitet, bis ein Druckanstieg zu verzeichnen ist. Nach 10 Minuten wird die Monoschicht auf den gewünschten Oberflächendruck komprimiert und mit einer Geschwindigkeit von $90 \text{ cm}^2/\text{min}$ unter Konstanthaltung der Fläche auf das Kompartiment mit der polyelektrolythaltigen Subphase geschoben. Der Transfervorgang dauert jeweils zwei Minuten.

Die Untersuchung der Adsorption auf PPPN-Monoschichten erfolgt analog.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die DSC-Messungen wurden mit einem Gerät des Typs DSC 204/1/F der Firma NETZSCH unter Stickstoffdruck durchgeführt. Es wurden Aluminiumtiegel mit einem Zellvolumen von $40 \mu\text{l}$ verwendet. Die Aufheiztemperatur betrug 10 K/min , zur Auswertung diente das Programm „Messung“, Version 3.3.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die GPC wurde ein Flüssigchromatograph der Firma SPEKTRA-PHYSICS Modell SP 8100 verwendet. Die Substanzen wurden mittels eines UV-Detektors der Firma KRONWALD Typ Labcord-22 sowie eines Differentialrefraktometers der Firma WATERS Modell R 401 direkt am Säulenauslaß detektiert. Die Säulenkombination wurde mit Polystyrol-Standards geeicht. Zur Auswertung der Chromatogramme mit Hilfe des UV-Detektors wurde eine Wellenlänge von $\lambda = 250 \text{ nm}$ eingestellt. Die Molmassen wurden am Peakmaximum ermittelt. Die Chromatographiebedingungen der GPC-Messungen sind Tabelle 8-4 zu entnehmen.

Tabelle 9-4: Chromatographiebedingungen bei den GPC-Messungen

Vorfilter	Rheodyne-Inline
Säulenkombination	2 Säulen PL Gel „mixed B“ ; Partikelgröße: 10 µm; Innendurchmesser: 7,5 mm; Länge: 30 cm
Injektionsvolumen	100 µl
Lösungsmittel	abs. THF; membranfiltriert und entgast
Probenkonzentration	1 mg/ml
Flußrate	1 ml/min
Säulentemperatur	55°C
Druck	38-41 bar
Detektorschaltung	UV → RI
Papiervorschub	1 cm/min

Massenspektroskopie

Die massenspektroskopischen Analysen erfolgten am Institut für organische Chemie der Universität Hannover an den Geräten MAT 112 sowie MAT SSQ 7000 der Firma FINNIGAN unter fraktionierter Verdampfung der Substanzen bei einem Ionisierungspotential von 70 eV.

Dünnschichtchromatographie

Die analytische Dünnschichtchromatographie (DC) erfolgte unter Verwendung von DC-Karten der Firma MERCK (Beschichtung: Kieselgel 60 F 254). Die Detektion der Substanzen erfolgte mit einer UV-Lampe (254 und 366 nm), sowie mit Hilfe einer Eisen(III)chlorid-Lösung.

Statische Lichtstreuung

Die Lichtstreuung wurde an einem modifizierten Gerät FICA 50 mit He-Ne-Laser ($\lambda = 632,8$ nm) durchgeführt. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 30-140° in 5°-Schritten durchgeführt. Die Meßtemperatur wurde durch einen Thermostaten der Firma JULABO Typ SC 8 ($\Delta T = \pm 0,5^\circ\text{C}$) geregelt und betrug ca. 25°C.

Die zu vermessenden Lösungen wurden durch Acrodisc13CR-Filter (Porengröße 0,2 µm) gefiltert und in staubfrei gespülten, zylindrischen Lichtstreuküvetten vermessen. Zur Bestimmung des Brechungsinkrements diente ein Differentialrefraktometer der Firma WYATT OPTILAB Typ 903.

Messung der pH-Werte

Die Messung der pH-Werte erfolgte mit dem pH-Meter vom Typ GPH014 und einer Standardelektrode GE014 der Firma GREISINGER. Die Eichung erfolgte mit Pufferlösungen von pH 4,0 und pH 7,0 .

10 Literaturverzeichnis

- [1] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Kötzt, B. Phillip, C. Seidel, D. Stscherbina, *Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application*, Hanser Verlag, München, Wien, New York (1994)
- [2] K. d. Meijere, G. Brezesinski, H. Möhwald, *Macromolecules* **30**, 2337 (1997)
- [3] P. Stroeve, M. v. Os, R. Kunz, J. Rabolt, *Thin Solid Films* **284-285**, 200 (1996)
- [4] M. Niwa, A. Mukai, N. Higashi, *Langmuir* **6**, 1432 (1990)
- [5] Y. Okahata, K. Tanaka, *Thin Solid Films* **284-285**, 6 (1996)
- [6] E. D. Goddard, R. B. Hannan, *J. Colloid Interface Sci.* **55**, 73 (1976)
- [7] M. Kawaguchi, M. Yamamoto, T. Kato, *Langmuir* **14**, 2582 (1998)
- [8] L. Godinez, R. Castro, A. Kaifer, *Langmuir* **12**, 5087 (1996)
- [9] G. J. Fleer, M. A. Cohen Stuart, J. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at Interfaces*, Chapman & Hall, London (1993)
- [10] J. Engelking, Dissertation, Universität Hannover (2000)
- [11] H. Grüniger, D. Möbius, H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **79**, 3701 (1983)
- [12] M. Schnitter, Diplomarbeit, Universität Hannover (1999)
- [13] J. Rieger, E. Hädicke, I. U. Rau, D. Boeckh, *Tenside Surf. Det.* **34**, 430 (1997)
- [14] T. Satsuki, Y. Nagoh, H. Yoshimura, *Tenside Surf. Det.* **35**, 60 (1998)
- [15] A. Rembaum, *Polyelectrolytes and their applications*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland (1975)
- [16] H. Kosonen, S. Valkama, J. Hartikainen, H. Eerikäinen, M. Torkkeli, K. Jokela, R. Serimaa, F. Sundholm, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Macromolecules* **35**, 10149 (2002)
- [17] T. Azzam, A. Raskin, A. Makovitzki, H. Brem, P. Vierling, M. Lineal, A. J. Domb, *Macromolecules* **35**, 9947 (2002)
- [18] A. B. Artyukhin, K. J. Burnham, A. A. Levchenko, R. Talroze, P. Stroeve, *Langmuir* **19**, 2243 (2003)
- [19] W. Jin, A. Toutianoush, B. Tieke, *Langmuir* **19**, 2550 (2003)
- [20] T. Odijk, *J. Polym. Sci. Polym Phys.* **15**, 477 (1977)
- [21] M. Tricot, *Macromolecules* **17**, 1698 (1984)
- [22] T. J. Taylor, S. S. Stivala, *J. Polym. Sci. B* **41**, 1263 (2003)
- [23] A. Briel, Dissertation, Universität Potsdam (1996)
- [24] G. Brodowski, A. Horvath, M. Ballauf, M. Rehahn, *Macromolecules* **29**, 6962 (1996)
- [25] M. Bockstaller, Dissertation, Universität Mainz (2000)

- [26] A. W. Bosmann, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **99**, 1665 (1999)
- [27] C. F. Welch, D. A. Hoagland, *Langmuir* **19**, 1082 (2003)
- [28] P. G. de Gennes, H. Hervet, *J. Phys. Lett. Fr.* **44**, 351 (1983)
- [29] R. L. Lescanec, M. Muthukumar, *Macromolecules* **23**, 2280 (1990)
- [30] C. F. Welch, M. Muthukumar, *Macromolecules* **31**, 5892 (1998)
- [31] R. Scherrenberg, B. Coussens, P. van Vliet, G. Edouard, J. Brackman, E. de Brabander, K. Mortensen, *Macromolecules* **31**, 456 (1998)
- [32] M. R. Böhmer, O. A. Evers, J. Scheutjens, *Macromolecules* **23**, 2288 (1990)
- [33] V. A. Juvekar, C. V. Anoop, S. K. Pattanayek, V. M. Naik, *Macromolecules* **32**, 863 (1999)
- [34] A. Matsuyama, R. Kishimoto, T. Kato, *J. Chem. Phys.* **106**, 6744 (1997)
- [35] P. Schaaf, J. C. Voegel, B. Senger, *Ann. Phys.* **23**, 1 (1998)
- [36] R. Netz, J. F. Joanny, *Macromolecules* **32**, 9013 (1999)
- [37] A. V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, *Macromolecules* **34**, 3421 (2001)
- [38] A. V. Dobrynin, M. Rubinstein, *Macromolecules* **35**, 2754 (2002)
- [39] S. Stoll, P. Chodanowski, *Macromolecules* **35**, 9556 (2002)
- [40] J. Marra, H. A. van der Schee, G. J. Fleer, J. Lyklema, in *Adsorption from Solution* (Eds.: R. Ottewil, C. H. Rochester), Academic Press, New York, S. 245 (1983)
- [41] T. Abraham, *Polymer* **43**, 849 (2002)
- [42] A. Vermeer, F. Leermakers, L. Koopal, *Langmuir* **13**, 4413 (1997)
- [43] O. A. Evers, G. J. Fleer, J. Scheutjens, J. Lyklema, *J. Coll. Interface Sci.* **111**, 446 (1986)
- [44] J. Blaakmeer, M. R. Böhmer, M. A. C. Stuart, G. J. Fleer, *Macromolecules* **23**, 2301 (1990)
- [45] P. Linse, *Macromolecules* **29**, 326 (1996)
- [46] D. Kovacevic, S. v. d. Burgh, A. d. Keizer, M. A. C. Stuart, *Langmuir* **18**, 5607 (2002)
- [47] K. Yoshida, S. Sokhakian, P. Dubin, *J. Coll. Interface Sci.* **205**, 257 (1998)
- [48] G. S. Manning, *J. Chem. Phys.* **51**, 924 (1969)
- [49] G. S. Manning, *Q. Rev. Biophys.* **11**, 179 (1978)
- [50] R. v. Duijvenbode, I. B. Rietveld, *Langmuir* **16**, 7720 (2000)
- [51] H. Walter, C. Harrats, P. Müller-Buschbaum, R. Jerome, M. Stamm, *Langmuir* **15**, 1260 (1999)
- [52] S. K. Pattanayek, V. A. Juvekar, *Macromolecules* **36**, 956 (2003)
- [53] A. Elaissari, E. Pefferkorn, *J. Coll. Interface Sci.* **143**, 85 (1991)
- [54] R. A. McAloney, V. Dudnik, M. C. Goh, *Langmuir* **19**, 3947 (2003)

- [55] Y. Fang, J. Yang, *J. Phys. Chem. B* **101**, 441 (1997)
- [56] K. d. Meijere, G. Brezesinski, K. Kjaer, H. Möhwald, *Langmuir* **14**, 4204 (1998)
- [57] F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem.* **112**, 1980 (2000)
- [58] J. Haldar, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya, *Angew. Chem.* **113**, 1278 (2001)
- [59] M. Antonietti, J. Conrad, A. Thünemann, *Macromolecules* **27**, 6007 (1994)
- [60] A. Thünemann, D. Ruppelt, H. Schnablegger, J. Blaul, *Macromolecules* **33**, 2124 (2000)
- [61] S. Zhou, B. Chu, *Adv. Mater.* **12**, 545 (2000)
- [62] C. K. Nisha, P. Basak, S. V. Manorama, S. Maiti, K. N. Jayachandran, *Langmuir* **19**, 2947 (2003)
- [63] M. Müller, T. Rieser, K. Lunkwitz, J. Meier-Haack, *Macromol. Rapid. Commun.* **20**, 607 (1999)
- [64] W. Jaeger et al. "Wasserbasierende Polymersysteme" in *Fraunhofer IAP Jahresbericht*, Potsdam (2001)
- [65] T. Okubo, *J. Coll. Interface Sci.* **125**, 386 (1988)
- [66] O. Theodoly, R. Ober, C. E. Williams, *Eur. Polym. J. E* **5**, 51 (2001)
- [67] M. S. Kent, *Macromol. Rapid Commun.* **21**, 243 (2000)
- [68] L. Razumovsky, S. Damodaran, *Langmuir* **15**, 1392 (1999)
- [69] Y. Ishimuro, K. Ueberreiter, *Coll. and Polym. Sci* **258**, 928 (1980)
- [70] Y. Ishimuro, K. Ueberreiter, *Coll. and Polym. Sci* **258**, 1052 (1980)
- [71] G. L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Wiley&Sons, New York (1966)
- [72] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego (1991)
- [73] M. Antonietti, J. Conrad, *Angew. Chem.* **106**, 1927 (1994)
- [74] N. Kimizuka, T. Kunitake, *Coll. Surf.* **38**, 79 (1989)
- [75] N. Higashi, T. Kunitake, *Chem. Lett.*, 105 (1986)
- [76] J. Engelking, H. Menzel, *Thin Solid Films* **327-329**, 90 (1998)
- [77] D. J. F. Taylor, R. K. Thomas, P. X. Li, *Langmuir* **19**, 3712 (2003)
- [78] R. Talroze, T. Lebedeva, G. Shandryuk, N. Plate, N. Stepina, L. Yanusova, L. Feigin, *Thin Solid Films* **325**, 232 (1998)
- [79] M. Shimomura, S. Aiba, *Nippon Kagaku Kaishi* **8**, 905 (1993)
- [80] J. Engelking, M. Wittemann, M. Rehahn, H. Menzel, *Langmuir* **16**, 3407 (2000)
- [81] D. Ducharme, A. Tessier, S. C. Russev, *Langmuir* **17**, 7529 (2001)
- [82] H. Motschmann, M. Stamm, C. Toprakcioglu, *Macromolecules* **24**, 3681 (1991)

- [83] M. G. Munoz, F. Monroy, F. Ortega, R. Rubio, D. Langevin, *Langmuir* **16**, 1094 (2000)
- [84] X. Arys, P. Fischer, A. M. Jonas, M. M. Koetse, A. Laschewsky, R. Legras, E. Wischerhoff, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 1859 (2003)
- [85] T. Kajiyama, L. Zhang, M. Uchida, Y. Oishi, A. Takahara, *Langmuir* **9**, 760 (1993)
- [86] S. Petrash, T. Cregar, B. Zhao, E. Pokidysheva, M. D. Foster, W. Brittain, V. Sevastianov, C. F. Majkrzak, *Langmuir* **17**, 7645 (2001)
- [87] J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, M. K. Durbin, A. G. Richter, P. Dutta, *Langmuir* **17**, 4697 (2001)
- [88] E. M. Lee, D. Kanelleas, J. E. Milnes, K. Smith, N. Warren, M. Webberly, A. R. Rennie, *Langmuir* **12**, 1270 (1996)
- [89] H. Yim, M. S. Kent, A. Matheson, M. J. Stevens, R. Ivkov, S. Satija, J. Majewski, G. S. Smith, *Macromolecules* **35**, 9737 (2002)
- [90] H. Yim, M. S. Kent, A. Metheson, R. Ivkov, S. Satja, J. Majewski, G. S. Smith, *Macromolecules* **33**, 6126 (2000)
- [91] F. Picard, T. Buffeteau, B. Desbat, M. Auger, M. Pézolet, *Biophys. J.* **76**, 539 (1999)
- [92] D. A. Myrzakozha, T. Hasegawa, J. Nishijo, T. Imae, Y. Ozaki, *Langmuir* **15**, 6890 (1999)
- [93] A. H. Martin, M. B. J. Meinders, M. Bos, M. A. Cohen Stuart, T. van Vliet, *Langmuir* **19**, 2922 (2003)
- [94] S. Sukhishvili, S. Granick, *Langmuir* **19**, 1980 (2003)
- [95] S. Sukhishvili, A. Dhinojwala, S. Granick, *Langmuir* **15**, 8474 (1999)
- [96] R. Mendelsohn, J. Brauner, A. Gericke, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **46**, 305 (1995)
- [97] K. Miyano, K. Asano, M. Shimomura, *Langmuir* **7**, 444 (1991)
- [98] Y. Okahata, X. Ye, A. Shimizu, H. Ebato, *Thin Solid Films* **180**, 51 (1989)
- [99] Y. Ebara, Y. Okahata, *Langmuir* **9**, 574 (1993)
- [100] D. B. Hibbert, J. J. Gooding, P. Erokhin, *Langmuir* **18**, 1770 (2002)
- [101] K. Boschkova, A. Feiler, B. Kronberg, J. J. R. Stålgren, *Langmuir* **18**, 7930 (2002)
- [102] R. A. McAloney, M. C. Goh, *J. Phys. Chem. B* **103**, 10729 (1999)
- [103] J. Kim, G. Kim, P. S. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8751 (2002)
- [104] R. Windsor, D. J. Neivandt, P. B. Davies, *Langmuir* **18**, 2199 (2002)
- [105] N. Kotov, I. Dekany, J. Fendler, *Adv. Mater.* **8**, 637 (1996)
- [106] A. A. Deckert, J. Lesko, S. Todaro, M. Doyle, C. Delaney, *Langmuir* **18**, 8156 (2002)
- [107] D. Hönig, D. Möbius, *Thin Solid Films* **210/211**, 64 (1992)
- [108] S. Hénou, J. Meunier, *Thin Solid Films* **210/211**, 121 (1992)

- [109] D. Hönig, G. A. Overbeck, D. Möbius, *Adv. Materials* **4**, 419 (1992)
- [110] C. Lautz, T. M. Fischer, *Mat. Sci. Eng. C* **5**, 271 (1998)
- [111] H. Tanaka, T. Akatsuka, T. Ohe, Y. Ogoma, K. Abe, Y. Kondo, *Polym. Adv. Tech.* **9**, 150 (1998)
- [112] F. Wu, B. Corsico, C. R. Flach, D. P. Cistola, J. Storch, R. Mendelsohn, *Biochemistry* **40**, 1976 (2001)
- [113] S. Courty, L. Lebeau, L. Martel, P. Lenné, F. Balavoine, W. Dischert, O. Konovalov, C. Mioskowski, J. Legrand, C. Vénien-Bryan, *Langmuir* **18**, 9502 (2002)
- [114] R. Johann, D. Vollhardt, H. Möhwald, *Langmuir* **17**, 4569 (2001)
- [115] T. Seki, H. Sekizawa, S. Morino, K. Ichimura, *J. Phys. Chem. B* **102**, 5313 (1998)
- [116] I. Prieto, M. T. Martin, L. Camacho, D. Möbius, *Langmuir* **14**, 4175 (1998)
- [117] T. Maruyama, J. Lauger, G. G. Fuller, C. W. Frank, C. R. Robertson, *Langmuir* **14**, 1836 (1998)
- [118] S. Katholy, J. Reiche, L. Brehmer, *Coll. Surf. A* **171**, 87 (2000)
- [119] I. Kubo, S. Adachi, H. Maeda, A. Seki, *Thin Solid Films* **393**, 80 (2001)
- [120] J. M. R. Patino, M. R. R. Nino, C. C. Sanchez, M. C. Fernandez, *Langmuir* **17**, 7545 (2001)
- [121] D. K. Yoon, H. Jung, *Langmuir* **19**, 1154 (2003)
- [122] E. Loste, E. Díaz-Martí, A. Zarbakhsh, F. C. Meldrum, *Langmuir* **19**, 2830 (2003)
- [123] K. Hosoi, T. Ishikawa, A. Tomioka, K. Miyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 135 (1993)
- [124] M. d. Mul, J. A. Mann, *Langmuir* **14**, 2455 (1998)
- [125] J. R. Patino, C. Sanchez, M. Nino, *Langmuir* **15**, 2484 (1999)
- [126] R. Ahuja, P. Caruso, D. Hönig, J. Maack, D. Möbius, G. A. Overbeck, in *Microchemistry* (Ed.: H. Masuhara), Elsevier Science, S. 211 (1994)
- [127] D. Möbius, *Curr. Opinion Interface Sci.* **3**, 137 (1998)
- [128] H. Stroppe, *Physik*, 8. Auflage, VEB Fachbuchverlag, Leipzig (1990)
- [129] N. Cuvillier, F. Rondelez, *Langmuir* **15**, 5547 (1999)
- [130] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New York and London (1990)
- [131] H. Menzel, M. Rüther, J. S. McBride, B. Weichart, *Thin Solid Films* **284**, 640 (1996)
- [132] H. Menzel, *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 3747 (1994)
- [133] J. Engelking, H. Menzel, M. Wittman, M. Rehahn, *Langmuir* **16**, 3407 (2000)
- [134] D. Möbius, M. Orrit, H. Gröniger, H. Meyer, *Thin Solid Films* **132**, 41 (1985)
- [135] M. Orrit, D. Möbius, U. Lehmann, H. Meyer, *J. Chem. Phys.* **85**, 4966 (1986)
- [136] Z. Kozarac, A. Dhathathreya, D. Möbius, *Eur. Biophys. J.* **15**, 193 (1987)

- [137] Z. Kozarac, B. Cosovic, R. Ahuja, D. Möbius, W. Budach, *"Langmuir"* **12**, 5387 (1996)
- [138] D. Möbius, in *Organic Phototransformations in Nonhomogeneous Media*, ACS Symp. Ser. No. 278, Washington D.C., S. 113 (1985)
- [139] M. Ohnishi, C. Ishimoto, J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 230 (1995)
- [140] K. Asano, K. Miyano, H. Ui, M. Shimomura, Y. Ohta, *Langmuir* **9**, 3587 (1993)
- [141] D. Möbius, H. Gruning, *Bioelectrochem. Bioenerg.* **12**, 375 (1984)
- [142] W. Kuhn, in *Stereochemie* (Ed.: H. Freudenberg), Deuticke Verlag, Leipzig, Wien, S. 340 (1933)
- [143] J. Engelking, D. Ulbrich, H. Menzel, *Macromolecules* **33**, 9026 (2000)
- [144] F. L. Buchholz, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (online-Ausgabe), Wiley-VCH, New York, Weinheim (2002)
- [145] A. H. Shojaei, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.* **1**, 15 (1998)
- [146] C. T. Vogelson, *Modern Drug Discovery* **4**, 49 (2001)
- [147] M. Biesalski, J. Rühle, *Macromolecules* **32**, 2309 (1999)
- [148] S. Sukhishvili, S. Granick, *J. Chem. Phys.* **109**, 6861 (1998)
- [149] R. Fuoss, U. Strauss, *J. Polym. Sci.* **3**, 246 (1948)
- [150] W. K. Fife, in *Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 9* (Ed.: J. C. Salamone), CRC Press, Boca Raton, New York, London, Tokyo, S. 7138 (1996)
- [151] J. C. Tiller, C. Liao, A. M. Klibanov, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 5981 (2001)
- [152] J. Lin, J. C. Tiller, S. B. Lee, K. Lewis, A. M. Klibanov, *Biotech. Lett.* **24**, 801 (2002)
- [153] S. Borman, *C&EN: Sci. Tech.* **22**, 36 (2002)
- [154] U. Wendler, J. Bohrisch, W. Jaeger, G. Rother, H. Dautzenberg, *Macromol. Rapid Commun.* **19**, 185 (1998)
- [155] C. Wandrey, D. Hunkeler, U. Wendler, W. Jaeger, *Macromolecules* **33**, 7136 (2000)
- [156] W. Jaeger, U. Wendler, A. Lieske, J. Bohrisch, C. Wandrey, *Macromol. Symp.* **161**, 87 (2000)
- [157] D. Gin, V. Conticello, *Trend Polym. Sci.* **4**, 217 (1996)
- [158] A. D. Schlüter, *J. Polym. Sci. Polym Chem.* **39**, 1533 (2001)
- [159] F. E. Goodson, T. Wallow, B. Novak, *Macromolecules* **31**, 2047 (1998)
- [160] S. Vanhee, R. Rulkens, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Köhler, G. Wegner, *Macromolecules* **29**, 5136 (1996)
- [161] R. Rulkens, Dissertation, Universität Mainz (1996)
- [162] T. Kunitake, *Angew. Chem.* **104**, 692 (1992)
- [163] Z. Kozarac, R. Ahuja, D. Möbius, *Langmuir* **11**, 568 (1995)

- [164] D. M. Taylor, Y. Dong, C. C. Jones, *Thin Solid Films* **284**, 130 (1996)
- [165] H. Ahrens, H. Baltes, J. Schmitt, H. Möhwald, C. Helm, *Macromolecules* **34**, 4504 (2001)
- [166] M. Clemente-Léon, B. Agricole, C. Mingotaud, C. J. Gómez-García, E. Coronado, P. Delhaes, *Langmuir* **13**, 2340 (1997)
- [167] D. den Engelsen, *J. Coll. Interface Sci.* **45**, 1 (1973)
- [168] V. B. Fainermann, D. Vollhardt, R. Johann, *Langmuir* **16**, 7731 (2000)
- [169] E. Pezron, P. M. Claesson, J. M. Berg, D. Vollhardt, *J. Coll. Interface Sci.* **138**, 245 (1990)
- [170] M. Schalke, P. Krüger, M. Weygand, M. Lösche, *"Biochim. Biophys. Acta: Biomembranes"* **1464**, 113 (2000)
- [171] P. Krüger, M. Lösche, *Phys. Rev. E* **62**, 7031 (2000)
- [172] A. J. Fernandez, J. J. Ruiz, L. Camacho, M. T. Martin, E. Munoz, *J. Phys. Chem. B* **104**, 5573 (2000)
- [173] M. Leonard-Latour, R. M. Morelis, P. R. Coulet, *Supramol. Sci.* **4**, 357 (1997)
- [174] A. J. Fernandez, M. T. Martin, J. J. Ruiz, E. Munoz, L. Camacho, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6799 (1998)
- [175] T. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **10**, 901 (1998)
- [176] J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Acta Polymer.* **48**, 169 (1997)
- [177] K. Matyjaszewski, T. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 674 (1997)
- [178] J. Wang, K. Matyjaszewski, *"Macromolecules"* **28**, 7901 (1995)
- [179] K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **5**, 3095 (1999)
- [180] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **101**, 3689 (2001)
- [181] C. J. Hawker, *Trend Polym. Sci.* **4**, 183 (1996)
- [182] A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **32**, 618 (1999)
- [183] K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C. Jasieczek, *Macromolecules* **31**, 357 (1998)
- [184] M. Sawamoto, M. Kamigaito, *Trend Polym. Sci.* **4**, 371 (1996)
- [185] S. Arehart, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 2221 (1999)
- [186] K. Davis, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **33**, 4039 (2000)
- [187] S. Coca, K. Davis, P. Miller, K. Matyjaszewski, *ACS Polym. Prepr.* **38**, 689 (1997)
- [188] J. Loiseau, N. Doërr, *Macromolecules* **36**, 3066 (2003)
- [189] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *"Macromol. Rapid Commun."* **20**, 66 (1999)
- [190] V. Coessens, K. Matyjaszewski, *"Macromol. Rapid Commun."* **20**, 127 (1999)
- [191] V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 337 (2001)

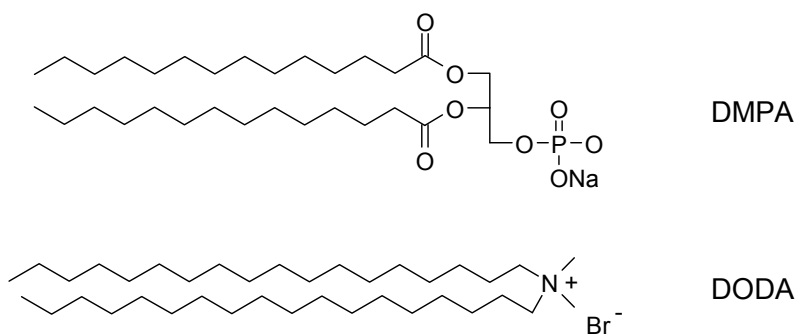
- [192] K. Davis, H. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 1767 (1999)
- [193] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **36**, 1487 (2003)
- [194] J. Xia, S. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **31**, 5958 (1998)
- [195] W. Huang, J. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *Macromolecules* **35**, 1175 (2002)
- [196] X. Bories-Azeau, S. P. Armes, *Macromolecules* **35**, 10241 (2002)
- [197] S. Chung, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **36**, 2995 (2003)
- [198] K. N. Jayachandran, A. Takacs-Cox, D. E. Brooks, *Macromolecules* **35**, 4247 (2002)
- [199] T. A. von Werne, D. S. Germack, E. C. Hagberg, V. V. Sheares, C. J. Hawker, K. R. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3831 (2003)
- [200] S. Angot, K. S. Murthy, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **31**, 7218 (1998)
- [201] J. Ueda, M. Kamigato, M. Sawamoto, *Macromolecules* **31**, 6762 (1998)
- [202] M. Trollsås, J. Hedrick, D. Mecerreyes, P. Dubois, R. Jerome, H. Ihre, A. Hult, *Macromolecules* **31**, 2756 (1998)
- [203] J. Hedrick, M. Trollsås, C. Hawker, B. Atthoff, H. Claesson, A. Heise, R. Miller, D. Mecerreyes, R. Jerome, P. Dubois, *Macromolecules* **31**, 8691 (1998)
- [204] A. Heise, C. Nguyen, R. Malek, J. L. Hedrick, C. W. Frank, R. D. Miller, *Macromolecules* **33**, 2346 (2000)
- [205] J. Moore, S. Stupp, *Macromolecules* **23**, 65 (1990)
- [206] H. Ihre, A. Hult, E. Söderlind, *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 6388 (1996)
- [207] J. Xia, X. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **32**, 3531 (1999)
- [208] G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.*, 616 (1956)
- [209] W. H. F. Sasse, C. P. Whittle, *J. Chem. Soc.*, 1347 (1961)
- [210] V. Percec, B. Barboiu, H. J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 305 (1998)
- [211] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **5**, 41 (1966)
- [212] M. Bednarek, T. Biedron, P. Kubisa, *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 58 (2000)
- [213] R. Ahuja, P. Caruso, D. Möbius, *Thin Solid Films* **242**, 195 (1994)
- [214] H. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*, VCH, Weinheim, New York (1994)
- [215] J. Engelking, H. Menzel, D. Ulbrich, W. H. Meyer, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, *Mat. Sci. Eng. C* **8**, 29 (1999)
- [216] S. E. Burke, C. J. Barrett, *Langmuir* **19**, 3297 (2003)
- [217] *ACD/3D v1.20*, Advanced Chemistry Development Inc., Toronto (1998)
- [218] R. Israels, F. A. M. Leermakers, G. J. Fleer, *Macromolecules* **27**, 3087 (1994)
- [219] E. Zhulina, T. M. Birshtein, O. V. Borisov, *Macromolecules* **28**, 1491 (1995)
- [220] E. de Luca, R. W. Richards, *J. Polym. Sci. B* **41**, 1339 (2003)

- [221] F. Wu, A. M. C. Flach, T. Mealy, B. Seaton, R. Mendelsohn, *Biophys. J.* **74**, 3273 (1998)
- [222] P. Welzel, H. K. Cammenga, *J. Coll. Interface Sci.* **207**, 70 (1998)
- [223] R. Mashl, N. Grönbach-Jensen, M. R. Fitzsimmons, M. Lütt, D. Li, *J. Chem. Phys.* **110**, 2219 (1999)
- [224] R. Rulkens, G. Wegner, V. Enkelmann, M. Schulze, *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **100**, 707 (1996)
- [225] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, *Langmuir* **16**, 8871 (2000)
- [226] P. Fromherz, *Biochim. Phys. Acta* **225**, 382 (1971)
- [227] P. Fromherz, *Rev. Sci. Instrum.* **46**, 1380 (1975)
- [228] J. Engelking, H. Menzel, *Eur. Phys. J. E* **5**, 87 (2001)
- [229] J. Zhang, V. Rosilio, M. Goldmann, M.-M. Boissonnade, A. Baszkin, *Langmuir* **16**, 1226 (2000)
- [230] T. Sengupta, L. Razumovsky, S. Damodaran, *Langmuir* **15**, 6991 (1999)
- [231] T. Sengupta, S. Damodaran, *Langmuir* **14**, 6457 (1998)
- [232] B. A. Denizot, P. C. Tchoreloff, J. E. Proust, F. Puisieux, A. Lindenbaum, M. Dehan, *J. Coll. Interface Sci.* **143**, 120 (1991)
- [233] R. Douillard, J. Teissié, *J. Coll. Interface Sci.* **143**, 111 (1991)
- [234] B. Schuster, P. C. Gufler, D. Pum, U. B. Sleytr, *Langmuir* **19**, 3393 (2003)
- [235] T. Abraham, S. Giasson, J. F. Gohy, R. Jerome, B. Müller, M. Stamm, *Macromolecules* **33**, 6051 (2000)
- [236] M. Ito, T. Imae, K. Aoi, K. Tsutsumiuchi, H. Noda, M. Okada, *Langmuir* **18**, 9757 (2002)
- [237] Y. Huang, K. Chun, V. K. Gupta, *Langmuir* **19**, 2175 (2003)
- [238] Y. Huang, V. K. Gupta, *Langmuir* **18**, 2280 (2002)
- [239] Y. Huang, V. K. Gupta, *Macromolecules* **34**, 3757 (2001)
- [240] E. Pefferkorn, A. Elaissari, *J. Coll. Interface Sci.* **138**, 187 (1990)
- [241] M. C. P. van Eijk, M. A. Cohen Stuart, *Langmuir* **13**, 5447 (1997)
- [242] M. C. P. van Eijk, M. A. Cohen Stuart, S. Rovillard, J. de Coninck, *Eur. Phys. J. B* **1**, 233 (1998)
- [243] D. Hönig, Dissertation, Universität Göttingen (1994)
- [244] M. Schnitter, J. Engelking, H. Menzel, *Coll. Surf. A* **198**, 187 (2002)
- [245] R. v. Duijvenbode, G. J. M. Koper, M. R. Böhmer, *Langmuir* **16**, 7713 (2000)
- [246] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Spectroscopy with polarized light - solute alignment in liquid crystals, polymers and membranes*, VCH Publishers, New York (1986)

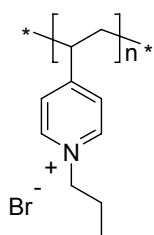
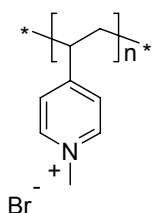
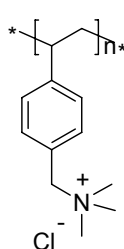
- [247] O. Prucker, C. Naumann, J. R  he, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8766 (1999)
- [248] F. Gr  hn, Dissertation, Universität Potsdam (1998)
- [249] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3. Auflage, Permagon Press, Oxford (1988)
- [250] H. Böttcher, Diplomarbeit, Universität Hannover (1996)
- [251] A. Heise, J. L. Hedrick, M. Trollsas, R. D. Miller, C. W. Frank, *ACS Polym. Prepr.* **39**, 627 (1998)

11 Verzeichnis der verwendeten Amphiphile, Polyelektrolyte und Initiatoren

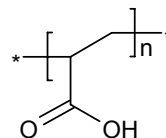
Amphiphile:



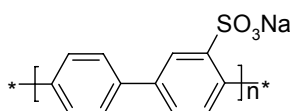
Polyelektrolyte:

Q₃PVPQ₁PVP

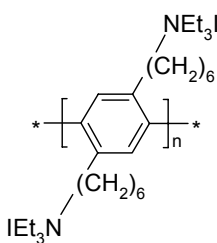
PVBAC



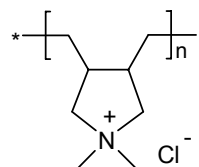
Polyacrylsäure



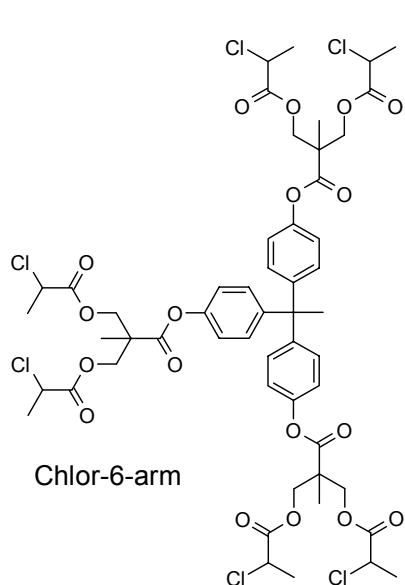
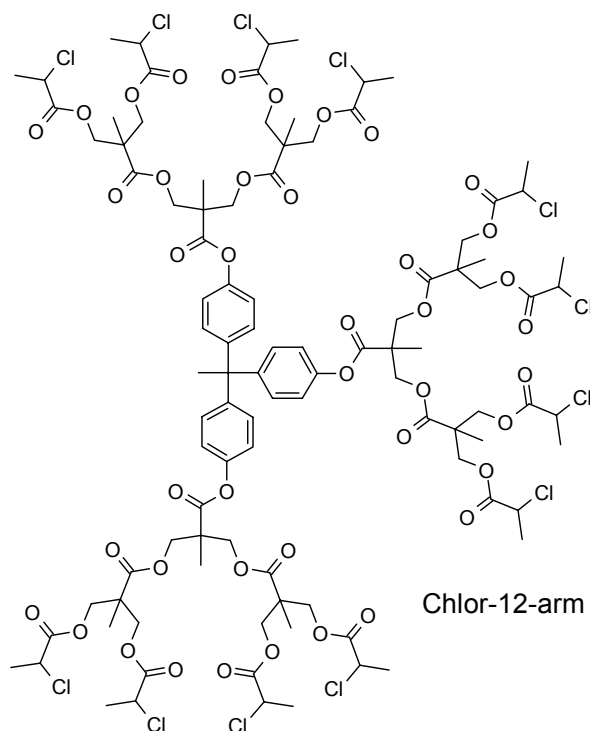
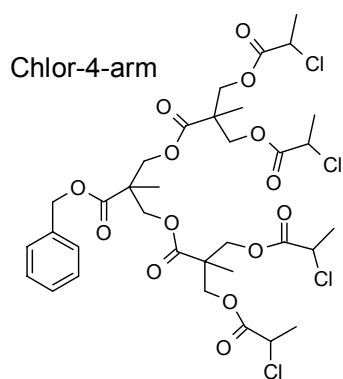
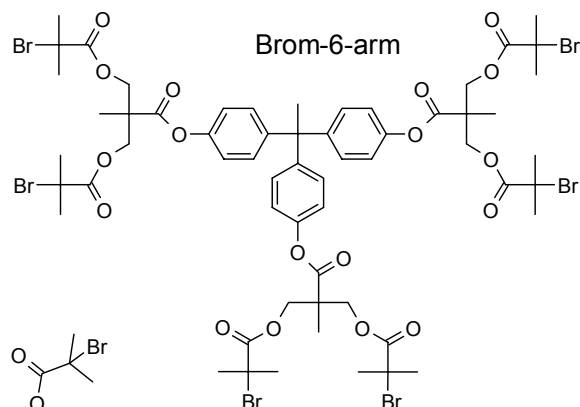
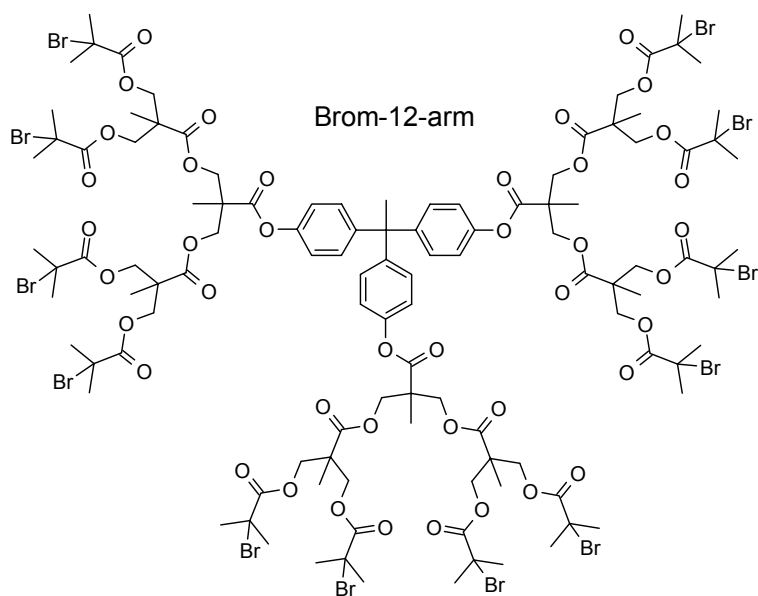
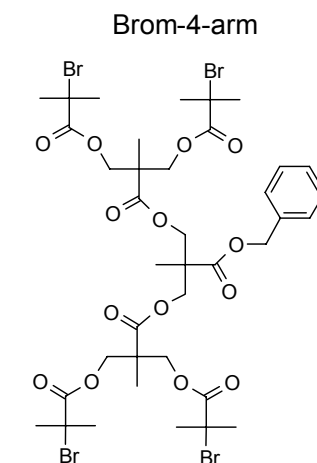
PPPS



PPPN



PDADMAC

Initiatoren:**Chlor-6-arm****Chlor-12-arm****Chlor-4-arm****Brom-6-arm****Brom-12-arm****Brom-4-arm**

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Martin Schnitter
*19.06.1973 in Hannover
ledig

Schulbildung

1979 – 1992 Grundschule, Orientierungsstufe und Gymnasium in Hannover
Abschluß: Abitur

Grundwehrdienst

07/92 – 06/93 Stabsdienst in Munster

Studium

10/93 – 05/99 Chemiestudium an der Universität Hannover
11/98 – 05/99 Diplomarbeit am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Hannover unter Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel
Thema: „Untersuchung zur Abhängigkeit der Polyelektrolyt-
komplexbildung von der Gestalt der Polymere“

Promotion

07/99 – 03/02 Promotion am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität
Hannover unter Leitung von Prof. Dr. Henning Menzel
seit 04/02 Fortsetzung der Promotion am Institut für Technische Chemie, Abt. TC
makromolekularer Stoffe, der TU Braunschweig unter Leitung von Prof.
Dr. Henning Menzel
Thema: „Untersuchung der Polyelektrolytadsorption an Monoschichten
geladener Amphiphile“

Berufstätigkeit

07/99 – 12/01 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Makromolekulare Chemie
der Universität Hannover
01/02 - 10/02 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Technische Chemie, Abt.
TC makromolekularer Stoffe, der TU Braunschweig